

Über die Trennung
und Reindarstellung der Yttererden
an Ionenaustauschern mit Hilfe
einer „Zwei-Stufen-Trennmethode“

Erlange 1961

von

Jürgen Woidt
aus Dresden

**Über die Trennung und
Reindarstellung der Ytter-
erden an Ionenaustauschern
mit Hilfe einer
"Zwei-Stufen-Trennmethode"**

**Dissertation
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades**

**vorgelegt von
Jürgen Woidt
aus
Dresden**

Als Dissertation genehmigt
von der
Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg

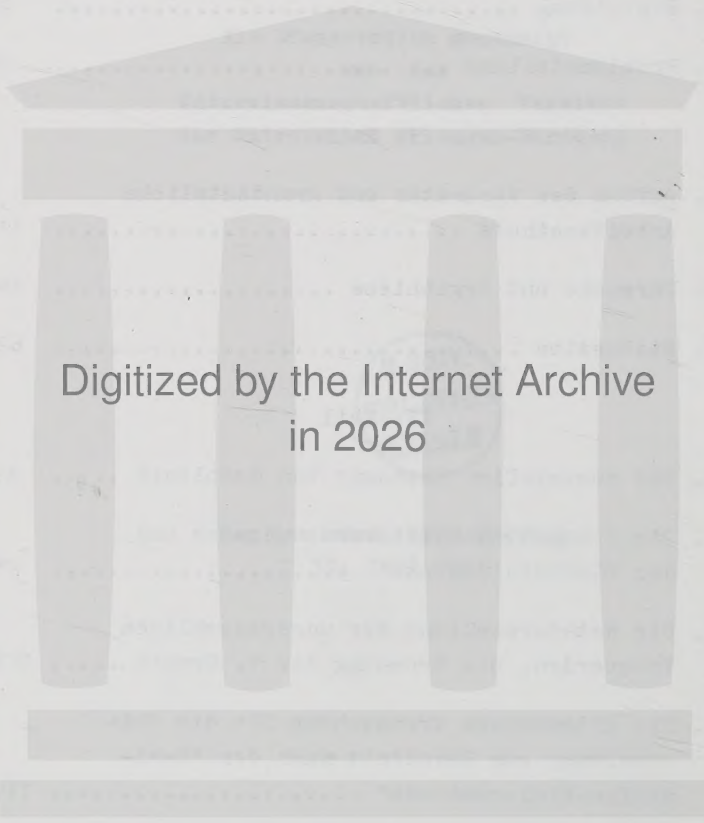


Tag der mündlichen Prüfung
19. Juli 1961

Dekan : Universitätsprofessor Dr. G. Hesse
Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. E. Lange
Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. G. Hesse

Inhaltsverzeichnis

I. Einleitung	4
II. Problemstellung	9
I. Teil	
III. Aufbau der Apparatur und grundsätzliche Arbeitsmethode	11
IV. Versuche und Ergebnisse	24
V. Diskussion	62
II. Teil	
VI. Die zweistufige Trennung von Gadolinit	81
VII. Die Trennung der Yttererden-Gruppe und der "Gadolinium-Ecke"	95
VIII. Die Reindarstellung der ungeradzahligen Yttererden. Die Trennung der 1. Gruppe	107
IX. Ein allgemeines Trennschema für die Auf- arbeitung von Gadolinit nach der "Zwei- Stufen-Fluiermethode"	119
X. Diskussion	123
XI. Zusammenfassung	137
XII. Literaturverzeichnis	140
XIII. Verzeichnis der Abkürzungen	144
XIV. Lebenslauf	145



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548821_0099

Über die Trennung und Reindarstellung
der Yttererden an Ionenaustauschern mit Hilfe einer
"Zwei-Stufen-Trennmethode"

Die theoretische Vorausberechnung optimaler Bedingungen, welche für eine erfolgreiche Trennung Seltener Erden an Ionenaustauschern gewählt werden sollten, ist bisher - von kleineren Ansätzen abgesehen - in keinem Falle möglich gewesen. Die Einbeziehung sämtlicher, bei den praktischen Ionenaustauschprozessen zu berücksichtigender Variablen, wie die Wahl der Austauscher, ihre Korngröße, die Beschaffenheit der Kolonne, p_H , Konzentration und Fließgeschwindigkeit der Elutionslösung usw. in allgemeine, mathematisch lösbare Gleichungen stieß auf bisher unüberwindliche Schwierigkeiten. Die Festlegung solcher Bedingungen für einen gegebenen Austauscher und ein für die betreffenden, zu trennenden Komponenten geeignetes Komplexon ist daher lediglich auf dem zwar umständlichen Wege über rein empirische, experimentelle Untersuchungen bei Konstanthaltung mehrerer Größen und systematischer Veränderung nur einer Variablen möglich. So konnten in vorliegender Arbeit einige für eine Trennung der Yttererden am Kationenaustauscher Lewatit S 100 mittels NTE optimale Bedingungen experimentell ermittelt werden. Ihre Einhaltung ist für den Erfolg und die Wirtschaftlichkeit von Trennungen Seltener Erden vor allem in größerem Maßstab von besonderer Wichtigkeit. Es genügt jedoch nicht nur die Wahl optimaler Bedingungen für eine möglichst rasche Abtrennung und Reindarstellung dieser oder jener Erde, es müssen auch bestimmte apparative Voraussetzungen erfüllt sein. Mit Hilfe einer neu entwickelten Zwei-Stufen-Trennmethode konnten so bei minimalem Arbeitsaufwand direkt aus Gadolinit reine Yttererden in größerer Menge gewonnen werden. Bei der Darstellung der in geringerer Konzentration vorhandenen ungeradzahligen Komponenten erwies sich diese Methode als den bisher üblichen Zwei-Säulen-Verfahren oder Reihenschaltungen allgemein überlegen. Ein neues Trennschema für die Aufarbeitung von Gadolinit sowie die Bedingungen und Erfolgsaussichten für die Abtrennung jeder gewünschten Yttererde konnten entwickelt und dargelegt werden.

I. Einleitung.

1. Zur Gesamtgruppe der Seltenen Erden gehören neben den Elementen Scandium und Yttrium vor allem die eine besondere Gruppe des Periodischen Systems bildenden Elemente von Lanthan (57 bis Lutetium (71)). Diese sogenannten Lanthaniden ähneln sich in ihrem chemischen und physikalischen Verhalten außerordentlich. Die Besonderheit im Verhalten jener Elemente ist darin zu suchen, daß bei ihnen Zahl und Anordnung der Valenzelektronen, welche die chemischen Eigenschaften eines Elementes bestimmen, jeweils die gleichen sind, in ihrer Reihe aber ein Ausbau der 4f-Elektronenschale stattfindet. Dennoch sind geringe Eigenschaftsänderungen der Lanthaniden mit wachsender Ordnungszahl festzustellen und zwar unterscheidet man periodische (Wertigkeit, Atomvolumen, magnetisches Verhalten), symmetrische (Verschiebung der Lichtabsorptionsbanden) sowie fortlaufende (Verringerung des Ionenradius) Eigenschaftsänderungen. Eine der wichtigsten Besonderheiten dieser Elemente ist die, daß sich ihre Ionenradien mit größer werdender Ordnungszahl stetig verringern. Durch diese sogenannte "Lanthanidenkontraktion" finden viele Eigenschaften der Seltenen Erden eine hinreichende Erklärung (z. B. ihre Basizitätsabnahme). Verglichen mit anderen Elementgruppen jedoch sind die Änderungen in ihren chemischen Eigenschaften außerordentlich gering. Hinsichtlich der Trennung Seltener Erden ergaben sich deshalb lange Zeit hindurch sehr große Schwierigkeiten. Zum heutigen Zeitpunkt aber ist die Gewinnung dieses oder jenes gewünschten Elementes aus der Reihe der Lanthaniden kein unlösbares Problem mehr.

2. Die ersten mehr oder weniger erfolgreichen Trennversuche wurden von den verschiedenen Autoren auf rein analytischer Basis durchgeführt. So konnten mit Hilfe des klassischen Verfahrens der fraktionierten Kristallisation in oft mühevollen und zeitraubenden Operationen einige dieser Elemente annähernd rein erhalten werden. Zu solchen Trennungen dienten meistens Bromate, Karbonate, Doppelnitrate, Doppelsulfate und Dimethylphosphate. So gelang es u. a. S. S u g d e n und S. R. T a i l b y¹⁾ durch fraktionierte Kristallisation des Doppelnitrates mit Mg reines Sm zu gewinnen, während W. P r a n d t l²⁾ durch Kristallisation des Ammoniumdoppelpoxalates reines Tb erhalten

konnte. Die geringen Basizitätsunterschiede in der Reihe der Seltenen Erden wurden ebenfalls zu langwierigen Trennungen ausgewertet. W. Prandtl, Lösch³⁾, Rauchenberger⁴⁾⁵⁾, Huttner⁶⁾ sowie F. Trombe⁷⁾ konnten durch fraktionierte basische Fällungen mit NH_3 gewisse Fortschritte in dieser Richtung erzielen.

Auch physikalisch-chemische Methoden wurden zur Trennung Seltener Erden herangezogen. Die fraktionierte Elektrolyse von Chloridlösungen der Yttererden nach L. M. Donnis und F. A. v. d. Meulen⁸⁾ sowie die Elektrolyse von Nitratlösungen an Hg-Elektroden nach L. M. Donnis und A. B. Ray⁹⁾ sind hier besonders hervorzuheben. Da einige der Lanthaniden sowohl in der 3-wertigen als auch in der 2-wertigen Oxydationsstufe vorkommen können, bietet die elektrolytische Reduktion derselben an Hg-Elektroden ebenfalls die Möglichkeit ihrer Abtrennung. So konnten bei Gegenwart von SO_4^{--} -Ionen und Erdalkalisulfat (Isomorphie) das $\text{Eu}^{10-13)}$ sowie in ähnlicher Weise Sm und $\text{Yb}^{14-18)}$ hergestellt werden. Bezüglich der Darstellung gerade dieser Erden findet auch die von A. Bruckl¹⁹⁾ und J. K. Marsh²⁰⁾ entwickelte Amalgammethode besondere Beachtung. Trennung Seltener Erden im inhomogenen Magnetfeld schließlich wurden von I. und W. Noddack, E. Wicht und H. Poltmann²¹⁻²³⁾ auf Grund der Unterschiede in ihren magnetischen Eigenschaften erreicht.

3. Alle diese Verfahren haben für eine Trennung Seltener Erden in größerem Maßstabe keine große Bedeutung mehr. Zwei Trennmethoden insbesondere sind es, welche sich in den letzten Jahren mehr und mehr durchgesetzt haben. Die eine Methode, welche von W. Fischer und Mitarbeitern²⁴⁻²⁵⁾ entwickelt wurde, stützt sich auf die fraktionierte Verteilung Seltener Erden zwischen wäßrigen Lösungen und einem mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel. Die andere, wirkungsvollere und für praktische Zwecke geeignetere, stellt das in neuerer Zeit entwickelte Verfahren über Ionenaustauscher dar. E. Lange und K. Nagel²⁶⁾ hatten schon 1936 darauf hingewiesen, daß es möglich sei, Seltene Erden durch chromatographische Adsorptionsanalyse zu trennen, wobei die verschiedenen Adsorptionskräfte auf Grund energetischer Unterschiede chemisch ähnlicher Stoffe eine erfolgreiche Trennung bewirken sollten.

G. R u s s e l und D. W. P e a r c e ²⁷⁾ führten im Jahre 1942 einen grundlegenden Versuch durch: Nitratlösungen Seltener Erden wurden durch ein mit Zeolith gefülltes Glasrohr geleitet und in Fraktionen entnommen. Das Regenerat (mit NaCl-Lösung) wurde ebenfalls in Fraktionen aufgefangen! Bei der Untersuchung der betreffenden Lösungen zeigte sich, daß die leichteren Ceriterden im Durchlauf, im Regenerat aber die schwereren Yttererden angereichert waren.

Einige Jahre danach wurde das moderne Ionenaustausch-Verfahren im Rahmen des Manhattan-Projektes in den USA entwickelt. Zur Trennung der bei der Spaltung des Urans entstehenden Seltener Erden kamen hiernach synthetische Ionenaustauschharze zur Verwendung. Die am Säulenkopf absorbierten Erden wurden mit Zitronensäure-Lösungen eluiert und in Fraktionen entnommen. Die so erhaltenen Trenneffekte sind ungleich höher als die mittels der älteren Methoden bis dahin erzielten.

Im wesentlichen waren bei diesen Untersuchungen zwei Forschungsgruppen beteiligt: während die Gruppe E. R. T o m p k i n s, G. E. B o y d, S. W. M a y e r und Mitarbeiter ²⁸⁻³⁰⁾ Seltene Erden quantitativ in mg-Mengen trennen konnten, befaßte sich die Gruppe F. H. S p e d d i n g und Mitarbeiter ³¹⁻³³⁾ mit der weit schwierigeren Trennung in g-Mengen. Zwischen 1948 und 1953 wurde die Entwicklung der Ionenaustauschmethode zur Trennung Seltener Erden besonders von F. H. S p e d d i n g, E. R. T o m p k i n s, G. E. B o y d und Mitarbeitern ³⁴⁻⁴⁵⁾ vorangetrieben. Allgemein wurden damals Amberlite oder Nalcite HCR als Austauscher sowie Zitronensäure-Lösungen als Elutionsmittel verwendet. Andere Komplexbildner, besonders die Aminopolyessigsäuren, erwiesen sich später der Zitronensäure überlegen. So wurden Hydrazinodiessigsäure und Nitrilotriessigsäure durch F. T. F i t s c h und D. R. R u s s e l ⁴⁶⁻⁴⁷⁾ mit Erfolg zur Trennung Seltener Erden angewendet.

Von anderen Forschern, welche sich nunmehr mit der Selten-
erdentrennung befaßten, sind besonders F. T r o m b e sowie J. L o r i e r s und Mitarbeiter ⁴⁸⁻⁵³⁾ zu nennen. Sie arbeiteten anfangs ebenfalls mit Zitronensäure als Komplexbildner und trennten an einer Reihe von Austauschersäulen. Später

gaben jedoch auch sie den Aminopolyessigsäuren den Vorzug.⁵⁴⁾ Die Anwendung verschiedener Komplexe zur Trennung von Ceriterden sowie den Einfluß der Austauscherform auf den Trenneffekt untersuchten L. H o l l e c k und L. H a r t i n g e r⁵⁵⁻⁵⁷⁾. Auch R. C. V i c k e r y⁵⁸⁾ stellte die Überlegenheit von Nitrilotriessigsäure (Trilon A) und Aethylendiammetraessigsäure (Trilon B) heraus. Recht gute Erfolge bei der Trennung von Ceriterden mit β -Oxyäthyliminodiessigsäure erzielten L. W o l f und J. M a s o n n e⁵⁹⁻⁶⁰⁾.

Die meisten bisher genannten Trennversuche bezogen sich auf das Ceriterden-Gebiet. Mit einer Trennung speziell der Yttererden in größeren Mengen befaßte sich als erster F. H. S p e d d i n g⁶¹⁾. Er wich von dem bisherigen Verfahren der Kopfbeladung einer Säule ab, indem er dieselbe bis zur Sättigung belud und hinter diese eine zweite Säule, deren Austauscher sich im Cu-Stadium befand, schaltete. Als Komplexon diente ADTE. Da die so erhaltenen Trenneffekte trotz Steigerung der Beladung um das 10- bis 20-fache einem Vergleich mit früheren Ergebnissen ohne weiteres standhielten, stellte diese Methode einen besonderen Fortschritt dar. In seiner Arbeit "Über die Anwendung von Cu^{++} als zurückhaltendes Ion bei der Elution der Seltenen Erden mit Ammonium-Aethylendiaminotetraacetat-Lösungen" berichtet F. H. S p e d d i n g über seine Erfahrungen bei der Trennung der Yttererden in größerem Maßstab. Darauf aufbauend entwickelten W. N o d d a c k und G. O e r t e l⁶²⁾ ein wirksames Trennverfahren, welches die Herstellung in Kg-Mengen gestattete.

Sämtliche bisher angeführten Verfahren beruhten auf rein experimentellen Erfahrungen. So wurden meist auf empirischem Wege Trennbedingungen für gegebene Austauscher und Komplexe bestimmt. Aber auch in apparativer Hinsicht konnten Fortschritte erzielt werden. Die sogenannte "Gradient elution", welche auf einer fortlaufenden Änderung der Konzentration (E. C. F r e i l i n g⁶³⁾ oder des pH beruhten (W. E. N e r v i k⁶⁴⁾, 1955, sowie die Reihenschaltung, welche auf J. L o r i e r s⁵³⁾, 1956, zurückgeht, sind neben unserer Zwei-Stufen-Eluiermethode (1960) besonders hervorzuheben.

4. Gegenüber den praktischen Trennversuchen sind bisher nur wenige Veröffentlichungen über theoretische Fragen der Trennmethodik (Reaktionsmechanismus, Komplexstabilität, Affinität usw.) erschienen. G. S c h w a r z e n b a c h ⁶⁵⁻⁶⁸) konnte durch Untersuchungen an verschiedenen Komplexonen viele Stabilitätskonstanten sowie Komplexstrukturen ermitteln. G. D i k k e l und Mitarbeiter ⁶⁹⁻⁷¹) untersuchten die Kinetik des Austausches der Alkalimetalle gegen Wasserstoff. Schließlich berechnete C. F. B o y d ⁷²) aus Gleichgewichtsversuchen Adsorptionsenergien von Austauschreaktionen. Er fand, daß die Affinitäten der einzelnen Ionen zum Austauscher weitgehend durch ihren Ionenradius bestimmt werden.

Eine mathematische Behandlung der Reaktionen in durchströmten Austauschersäulen ist hingegen sehr schwierig. Die exakte Lösung der hier anfallenden Probleme ist bisher in noch keinem Falle gelungen. Bei der Verwendung technischer Austauscher und Komplexbildner, wie sie zur Trennung Seltener Erden in größerem Maßstab gebraucht werden, überschneiden sich derart viele Austausch- und Komplexierungsvorgänge, daß an ihre einigermaßen quantitative Wiedergabe nicht mehr zu denken ist. Wir müssen uns deshalb im Rahmen dieser Arbeit auf rein qualitative bzw. halbquantitative Betrachtungen beschränken.

Mit der von W. N o d d a c k und G. O e r t e l ⁶²) entwickelten Methode zur Trennung Seltener Erden an Ionenaustauschern konnten schwere Yttererden in größeren Mengen direkt aus Gadolinit von dem überwiegenden Yttriumanteil und von den Ceriterden mit Erfolg abgetrennt, zum Teil sogar rein gewonnen werden. Um den mit dieser Methode erzielbaren Trenneffekt und damit die Ausbeute an reinen Yttererden weiter steigern zu können, ergab sich die Notwendigkeit, die wichtigsten optimalen Bedingungen für die Trennung bestimmter Yttererden sowohl hinsichtlich der vorgegebenen Trennbedingungen als auch der apparativen Einrichtungen zu ermitteln. Zwar konnten W. N o d d a c k und G. O e r t e l ⁷³) durch Messung von Komplexitätskonstanten, Affinitätskonstanten und Austauschgleichgewichten verschiedene qualitative Aussagen bezüglich geeigneter Versuchsbedingungen und der zu erwartenden Trenneffekte machen, eine theoretische Vorausberechnung optimaler Trennbedingungen aus den Meßergebnissen lie sich jedoch nicht durchführen.

II. Problemstellung.

Die vorliegende Arbeit hatte daher einerseits eine systematische Untersuchung auf rein empirischer Basis über die Beziehungen zwischen Trenneffekt und Versuchsbedingungen zur Aufgabe. Andererseits sollte durch Entwicklung einer verbesserten Apparatur eine rasche Abtrennung und Reindarstellung der ungeradzahligen Yttererden aus entsprechenden Erdengemischen in größeren Mengen und mit ungleich höherem Trenneffekt als bisher möglich gemacht werden. Die Untersuchungen sollten mit möglichst einfachen Mitteln, mit Nitrilotriessigsäure als Elutionsmittel, mit dem Kationenaustauscher Lewatit S 100 sowie mit aus Gadolinit gewonnenen Erdengemischen als Ausgangssubstanzen durchgeführt werden. Im einzelnen waren folgende Zusammenhänge experimentell zu prüfen:

I. Teil

- 1.) Die Abhängigkeit des Trenneffektes von der auf die Säule gegebenen Erdenmenge bei gleichen Säulendimensionen, konst. p_H , konst. Konzentration und konst. Durchfließgeschwindigkeit sowie unter Verwendung von Cu^{++} als "zurückhaltendes Ion".
- 2.) Der Einfluß der Konzentration des Elutionsmittels auf den Trenneffekt bei konst. p_H , konst. Fließgeschwindigkeit des Elutionsmittels und unter Verwendung von Cu^{++} als zurückhaltendes Ion.
- 3.) Die Beziehungen zwischen der Fließgeschwindigkeit des Elutionsmittels und dem Trenneffekt bei konst. p_H und konst. Konzentration der Elutionslösung sowie unter Verwendung von Cu^{++} als zurückhaltendes Ion.
- 4.) Die Abhängigkeit des Trenneffektes vom p_H der Elutionslösung bei konst. Konzentration derselben, konst. Fließgeschwindigkeit und unter Verwendung von Cu^{++} als zurückhaltendes Ion, dargestellt an den Erden der Gadolinium-Ecke.

Bei allen in diesem Zusammenhang durchgeführten Trennungen soll das Zwei-Säulen-Verfahren zur Anwendung kommen.

II. Teil

- 1.) Es soll eine Apparatur geschaffen werden, welche bei geringem Arbeitsaufwand größere Mengen von Yttererden mit bisher nicht erreichtem Trenneffekt abzutrennen und rein darzustellen in der Lage ist. Die damit ausgeführten Trennungen sollen möglichst unter Anwendung der in Teil I ermittelten optimalen Bedingungen durchgeführt werden.
- 2.) Die neue Eluiermethode soll auf die direkte Trennung von Gadolininit, welche von uns bisher nur im Zwei-Säulen-Verfahren durchgeführt wurde, angewendet und somit die Möglichkeit der Reingewinnung bzw. der weitgehenden Anreicherung von Yttererden in einem Durchlauf direkt aus Gadolininit untersucht werden. Der Vorteil der neuen Trennmethode ist durch Gegenüberstellung mit einer einstufigen Gadolinittrennung deutlich zu machen.
- 3.) Es soll das Schema einer Gruppentrennung Seltener Erden aus Gadolininit an Ionenaustauschern vorgeschlagen werden.
- 4.) Die bei einer Trennung des Gadolinits anfallenden Mittelfractionen mit nahezu 75% Y_2O_3 , welche von anderen Autoren nur als Gruppe abgetrennt werden konnten, sollen unter Anwendung der zweistufigen Trennmethode weiter zerlegt werden. Die größtmögliche Abtrennung des in hohem Überschuß vorhandenen Yttriums ist dabei wünschenswert. Die Bedingungen für eine Trennung der im vorigen Abschnitt festgelegten Gruppen in großem Maßstab sind auszuarbeiten. Die Ergebnisse sollen mit denen einstufiger Trennungen verglichen werden.
- 5.) Es soll die Abtrennung des Gd_2O_3 vom Y_2O_3 und damit seine Reingewinnung aus einem angereicherten, durch Zusammenfassung geeigneter, im letzten Abschnitt gewonnener Fraktionen erhaltenen Gemisch versucht werden.
- 6.) Die besonders schwierige Abtrennung der ungeradzahligen Yttererden und damit ihre Reindarstellung aus Yttererdgemischen soll durch Anwendung der neuen zweistufigen Trennmethode in größerem Maßstab durchgeführt werden. Den erhaltenen Trennergebnissen werden diejenigen ge-

eigneter einstufiger Trennprozesse gegenübergestellt.
Im einzelnen sollen getrennt und rein gewonnen werden:

- a.) Lu von Yb.
- b.) Tm von Yb und Er.
- c.) Ho von Er und Dy.
- d.) Tb von Dy und Y.

- 7.) Ein allgemeines Trennschema für Gadolinium nach der zweistufigen Trennmethode mit Angabe der Ausgangsmischungen und Abschätzung der Erfolgsaussichten soll dargelegt werden.

I. Teil

III. Aufbau der Apparatur und grundsätzliche Arbeitsmethode.

1.) Physikalische und chemische Natur der verwendeten Austauscher Lewatit S 100 und Dowex 50:

Der stark saure Kationenaustauscher Lewatit S 100 ist auf der Grundlage vernetzter Polystyrole aufgebaut. In sein dreidimensionales Raumgitter sind durch nachfolgende Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure oder Chlorsulfonsäure $-SO_3H$ -Gruppen als austauschaktive Zentren eingebaut. Ihre Anzahl bestimmt die "Austauschkapazität" des Harzes. Der gewünschte Vernetzungsgrad wird durch einen bestimmten Zusatz von Divinylbenzol, welches als Brückenbildner dient, erreicht. Im allgemeinen werden dazu 8 - 12 % DVB gebraucht. Die Wirkung des Austauschers beruht auf der Austauschfähigkeit der H-Atome in den Sulfogruppen gegen Metallionen. Dabei nimmt die Affinität der Metallionen zum Austauscher mit steigender Ionenladung und wachsendem Ionenradius zu. Es werden also die niederwertigen Ionen durch höherwertige verdrängt.

Das Polymerisat kommt in Form feuchter, brauner Kügelchen von der Korngröße 0,1 - 1 mm in den Handel. Das Schüttgewicht des Austauschers beträgt 800 - 900 g/l. Er ist bei Temperaturen

bis zu 110° und innerhalb eines p_H -Bereiches zwischen 0 und 12 verwendbar. Die Dichte des lufttrockenen Austauschers wurde zu $1,48 \text{ g/cm}^3$ bestimmt. Die Totalkapazität in der Trockenmasse beträgt $4,75 \text{ mval/g}$. Vor der Verwendung wurde der getrocknete Austauscher durch Aussieben auf eine definierte Korngröße von meist $0,2 - 0,6 \text{ mm}$ gebracht. Durch diese relative Vergrößerung der Harzoberfläche wird nämlich die Zahl der Austauschreaktionen während eines Säulendurchlaufes erhöht, wodurch sich die Trennung im günstigen Sinne beeinflussen läßt.

Die erste Versuchsreihe (Kap. IV/1a) wurde am Austauscher Dowex 50 ausgeführt. Er ist ein Copolymer des Styrens und Divinylbenzols. Im einzelnen gilt auch für ihn das für Lewatit S 100 Gesagte.

2.) Die Herstellung der Austauschersäulen:

Die im Teil I der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen erfolgten nach dem Zwei-Säulen-Verfahren. Als Austauschersäulen dienten je zwei Glasrohre vom Innendurchmesser $2,4 \text{ cm}$ und einer Länge von 130 cm , die auf einem Gestell fest montiert waren. Sie wurden oben und unten mit durchbohrten Gummistopfen und eingesetzten Glasröhrchen verschlossen und über ein aufsteigendes gläsernes Steigrohr miteinander verbunden. Zur Füllung dieser Säulen mit dem Austauscherharz wurden dieselben mit Wasser gefüllt und Lewatit S 100 in gequollenem Zustand von oben bis zu einer Höhe des Filterbettes von etwa 120 cm eingeschlämmt. Durch diese Operation war eine gleichmäßige Benetzung der Austauscherkügelchen sowie eine vollkommene Verdrängung der Luft aus den Säulen gewährleistet (Abb. 1, S. 13).

3.) Die Eigenschaften der Komplexbildner Nitriлотriessigsäure und Äthylendiamintetraessigsäure:

Die bei den meisten unserer Trennversuche verwendete Nitriлотriessigsäure gehört zur Gruppe der Aminopolyessigsäuren. NTE ist als zweiprotonige Säure eine starke Säure, welche

scharf gegen Methylrot zu titrieren ist. Das dritte Proton wird hingegen erst oberhalb p_H 10 abgegeben. Die Trimethyl-

ammoniumsalze und Trialkalisalze dieser Säure reagieren deshalb stark alkalisch. Durch Aufnahme von Titrationskurven und deren Auswertung konnte G. Schwarzenbach⁶⁶⁾ ihre thermodynamischen Aciditätskonstanten ermitteln. Er fand folgende Werte:

$$K_1 = 10^{1,89};$$

$$K_2 = 10^{2,94};$$

$$K_3 = 10^{9,73}.$$

Daraus geht die Struktur der Säure und ihrer Ionen hervor:

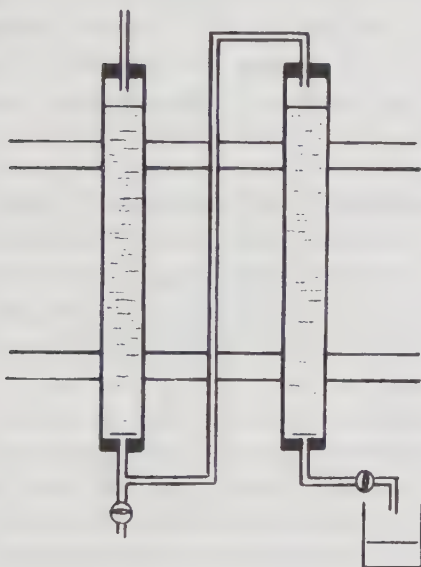
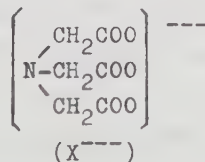
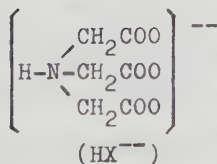
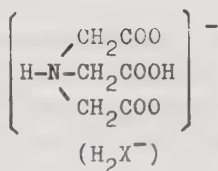
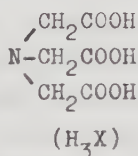


Abb. 1

Apparatur zur Trennung Seltener Erden nach dem Zwei-Säulen-Verfahren



NTE eignet sich in hervorragender Weise als Komplexbildner für Alkali-, Erdalkali- und Schwermetallionen. Durch rechnerische Auswertung von Neutralisationskurven, die durch Titration eines Gemisches von Metallsalz und NTE mit KOH als Maß-

lösungen erhalten wurden, konnten G. S c h w a r z e n b a c h und Mitarbeiter ⁶⁶⁾ die Bildungskonstanten dieser Komplexe ermitteln. Die Strukturen der Komplexe mit 2-wertigen Metallionen wurden als MX^- erkannt. Unter bestimmten Bedingungen sind dabei noch der höhere Komplex MX_2^{+} und der Hydrogenkomplex MHX existent. Mit den Elementen der Seltenen Erden bildet NTE keine 1:1-Komplexe sondern 2:3-Komplexe. Ihnen wäre also die Struktur $(E_2X_3)^{+}$ zuzuschreiben. G. S c h w a r z e n b a c h ⁶⁵⁻⁶⁸⁾ sowie W. N o d d a c k und G. O e r t e l ⁷³⁾ haben auf Grund polarographischer Messungen, L. H a r t i n g e r ⁵⁶⁾ mit Hilfe von Neutralisationsversuchen diese Struktur für die bei uns geltenden Bedingungen ziemlich sicher gestellt. Sie wird von einigen anderen Autoren bezweifelt. Vielleicht handelt es sich allerdings um einen Überlagerungszustand zweier Komplexstrukturen. G. S c h w a r z e n b a c h und W. B i e d e r m a n n ⁷⁴⁾ haben z. B. für La und Ce nachgewiesen, daß die Mischung eines Mono- und Disäure-Komplexes gebildet wurde. Im Rahmen unserer Arbeit wird der Komplex als 2:3-Struktur angenommen. Die Ionen der Seltenen Erden bilden je nach dem p_H -Bereich mit NTE verschieden stark ausgebildete und beständige Komplexe. Der erste, nicht unterhalb p_H 1,8 beständig, ist ein sehr schwacher. Bei p_H 4,3 ist ein zweiter, ziemlich beständiger Komplex ausgebildet. Der dritte Komplex schließlich ist erst oberhalb von p_H 7 beständig (D. E k k a r d t ⁷⁵⁾). Da die Komplexe der NTE mit den Ionen der Seltenen Erden innerhalb gewisser p_H -Bereiche einigermaßen stabil ihre Stabilitätskonstanten außerdem verschieden sind, ist NTE zur Trennung dieser Elementgruppe geeignet. So wurde sie in den Trennversuchen von F. T. F i t s c h und D. R. R u s s e l ⁴⁶⁾ sowie von L. H o l l e c k und L. H a r t i n g e r ⁵⁵⁻⁵⁷⁾ in Form einer 0,5%-igen Lösung mit Erfolg verwendet.

Äthylendiamintetraessigsäure (Trilon B) bildet im Gegensatz zur NTE mit den 2-wertigen Schwermetallen sowie den Ionen der Seltenen Erden Komplexe der Struktur 1:1. F. H. S p e d d i n E. J. W h e e l w r i g h t und G. S c h w a r z e n b a c h ⁷⁶⁾ konnten auf polarographischem Wege ihre Stabilitätskonstanten ermitteln. Der Vorteil der Anwendung von NTE gegenüber der unter anderen von F. H. S p e d d i n g ⁶¹⁾ benutzten ADTE liegt in der Möglichkeit, sie bei niederen p_H -Werten, wie sie insbe-

sondere bei der Trennung der Yttererden verlangt werden, anzuwenden. Innerhalb solcher p_H -Bereiche fällt ADTE bereits als freie Säure aus und verursacht somit eine Verstopfung der Austauschersäulen.

4.) Grundsätzliche Arbeitsmethode und Trennmechanismus:

Eine Trennung von Substanzgemischen, speziell der Seltenen Erden, an Ionenaustauschern mit Hilfe von Komplexbildnern als Elutionsmittel besteht aus mehreren Teilschritten:

1. Das Aufbringen der zu trennenden Substanz auf die Austauschersäule und damit ihre Fixierung auf dem Austauscher.
2. Das "Strecken" des Gemisches zu einem Band auf Folgesäulen mit Hilfe eines Komplexbildners.
3. Der Elutionsprozess, d. h. die Verdrängung der Substanzen vom Austauscher durch das Komplexon in der Reihenfolge ihrer Komplexstabilität und ihre Entnahme am Säulenende in Form von Fraktionen.
4. Die Rückgewinnung der getrennten Substanzen aus den Fraktionen und ihre Analyse.

Im allgemeinen genügt ein einmaliger Durchlauf jedoch nicht zur vollständigen Trennung der Komponenten. In diesen Fällen werden bestimmte erhaltene Fraktionen zu einem neuen, angereicherten Gemisch zusammengefaßt und die Trennung wiederholt.

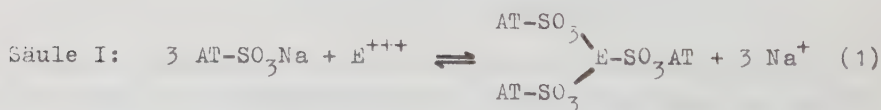
a.) Die Beladung der Säulen mit Seltenen Erden und Cu^{++} als zurückhaltendes Ion; die Beladungsreaktion; die Herstellung der Lösungen.

Beladung der Säulen mit den Seltenen Erden und Kupfersulfat.

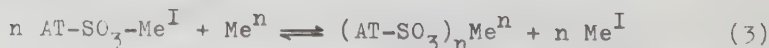
Die mit Lewatit S 100 gefüllten Säulen (s. Abb. 1, S. 13) befinden sich zunächst im Na^+ -Stadium, d. h. die H-Atome der aktiven Austauschergruppen, $-SO_3H$, sind durch Na ersetzt. In dieser Form kommt das Harz in den Handel. Die erste Säule jedes Säulenpaares wird nunmehr mit einer Lösung von Seltener-

denchloriden (2%-ig bezogen auf das Oxid) bei einer Beladungsgeschwindigkeit von etwa 1 cm pro cm² und min beschickt. Der p_H der Lösung soll ungefähr 2,5 - 3 betragen. Die am Ende der Säule ausfließende Lösung ist mit Oxalsäure laufend auf Seltene Erden zu prüfen. Der Beladungsprozess wird bis zum "Erdenbruch" fortgesetzt, d. h. solange, bis eine entnommene Probe der ausfließenden Lösung eine positive Oxalatreaktion ergibt. Die Zufuhr der Erdenlösung wird nunmehr unterbrochen und die Säule zur Entfernung freier, nicht ausgetauschter Erdenionen mit destilliertem Wasser gewaschen. Die Säule befindet sich jetzt betriebsfertig im "E⁺⁺⁺-Stadium". In ganz analoger Weise wird die zweite Säule jedes Säulenpaares mit einer etwa 2%-igen CuSO₄-Lösung beschickt. Auch hier werden die Na⁺-Ionen infolge der größeren Harzaffinität der Cu⁺⁺-Ionen durch diese verdrängt und die Säule in das Cu⁺⁺-Stadium überführt.

Die Beladungsreaktion. Durch Messung von Austauschkapazitäten und Gleichgewichtsbedingungen in Abhängigkeit von der Konzentration in der Lösungsphase konnten W. N o d d a c k und G. O e r t e l ⁶²⁾ die für unsere Konzentrationsbedingungen geltenden Beladungsreaktionen ermitteln. Danach laufen die Beladungen in beiden Säulen wie folgt ab:



oder allgemein:



(E⁺⁺⁺ = Seltenerdenion; AT-SO₃Na = Austauscher im Na-Stadium)

Die Herstellung der Lösungen. Als Ausgangsoxide für unsere Versuche dienten Gemische geeigneter, im Rahmen einer Gado-linittrennung (s. Teil II, Kap. VI/2b) gewonnener Fraktionen. Die Erdenlösungen gewinnt man durch Auflösen der Oxide in

möglichst wenig verdünnter HCl und Verdünnen auf eine Konzentration von etwa 20 g/ltr. (2%-ig bezogen auf Oxid). Die stark saure Lösung wird nunmehr mit Ammoniak soweit neutralisiert, daß die Seltenen Erden gerade noch in Lösung bleiben. Zur Beladung mit Cu^{++} wird eine etwa 2%-ige CuSO_4 -Lösung bereitet, welche zur Vermeidung von Hydrolyse mit HCl schwach angesäuert wird.

b.) Der Elutionsprozess; die Herstellung der Elutionslösung.

Der Elutionsprozess. Nach erfolgter Beladung werden beide Säulen durch ein aufsteigendes Steigrohr miteinander verbunden (Abb. 1) und die Säule I mit der Elutionslösung beschickt. Die jeweiligen Bedingungen, wie p_{H} , Konzentration, Fließgeschwindigkeit usw. werden zu Beginn jedes Versuches festgelegt. Die auf Säule I vom Harz gebundenen Erdenionen werden von der Elutionslösung komplexiert und während des Durchlaufes durch die Säule II gegen die dort befindlichen Cu^{++} -Ionen ausgetauscht (über den Reaktionsmechanismus s. Kap. III/4c). Diese Umbeladung der Säule II vom Cu^{++} - in das E^{+++} -Stadium ist, da das Cu-beladene Harz eine braungrüne Farbe angenommen hat, infolge Wanderung der Grenzschicht bequem mit dem Auge zu verfolgen. Zu Beginn jeder Elution enthalten die der Säule II entnommenen Fraktionen durchweg komplex gebundenes Cu und keine Erden. Sie sind deshalb tiefblau gefärbt. Nach der Verdrängung des gesamten Kupfers von der Säule II, d. h. die Erden befinden sich im "Durchbruch", werden die Erdenhaltigen Fraktionen je nach Versuchsbedingungen in wechselnder Größe aufgefangen.

Die Herstellung der Elutionslösungen.

1.) Bei den meisten unserer Versuche diente als Komplexon NTE. Dieses Elutionsmittel mag zwar hinsichtlich der Trennwirkung nicht das beste sein, wir wählten es aber, da uns einmal Trilon AO in größeren Mengen kostenlos zur Verfügung gestellt wurde ⁺⁺⁾, zum anderen NTE die für eine gute Trennung geforderten Bedingungen erfüllte:

⁺⁺⁾ Der BASF, Ludwigshafen, danken wir für die kostenlose Überlassung größerer Mengen Trilon AO und Trilon BS.

- a.) Die Stabilitätskonstanten der einzelnen Seltenerdenkomplexe sind verschieden.
- b.) Die Komplexe sind weder zu sehr noch zu wenig stabil, so daß im Rahmen unserer Trennbedingungen eine gute Differenzierung der verschiedenen Komponenten auf der Säule eintritt.
- c.) In dem von uns angewandten p_H -Bereich 4 - 8 bildet sie weder einen schwerlöslichen Komplex noch fällt sie aus.

Die Trennungen wurden durchweg ausgeführt mit "Trilon AO". Dieses weiße, hygroskopische Pulver, ein Handelsprodukt der BASF, besteht aus 50% NTE-Trinatriumsalz mit 50% anorganischen Salzen zur Stabilisierung. Zur Bereitung der Standardlösung werden 200 g des Pulvers jeweils in etwa 4 ltr. dest. Wasser aufgeschlämmt und mit verdünnter HCl bis zur vollständigen Lösung und Beendigung des Schaumes neutralisiert. Sodann wird auf 10 ltr. mit Wasser aufgefüllt und mit verdünnter HCl auf den gewünschten p_H eingestellt. Die Lösung ist dann 1%-ig in bezug auf NTE-Trinatriumsalz (0,04 m).

2.) Einige Trennungen an den Elementen der Gadolinium-Ecke wurden vergleichsweise mit ADTE durchgeführt. Dazu wurden je 200 g des Handelsproduktes "Trilon BS" (BASF) in Ammoniak gelöst und ein p_H von etwa 7 eingestellt. Die erhaltene Lösung wurde nun auf 10 ltr. verdünnt und auf den gewünschten p_H (meist 8 oder 9) eingestellt.

c.) Der allgemeine Trennungsmechanismus:

Affinität und Komplexstabilität. Der bei der Trennung mit Ionenaustauschern und Komplexonen erzielbare Trenneffekt wird sowohl durch die unterschiedlichen Affinitäten der einzelnen Seltenen Erden zum Austauscherharz als auch durch die Verschiedenheit der Stabilitätskonstanten ihrer Komplexe bedingt. So nimmt die Affinität der Seltenerdenionen zum Austauscherharz mit steigendem Ionenradius zu. Betrachten wir die Gleichgewichtsreaktion



und deren Gleichgewichts- (bzw. Affinitäts-)konstante

$$K_{Af(E-Cu)} = \frac{[E(AT-SO_3)_3]^2 [Cu^{++}]^3}{[Cu(AT-SO_3)_2]^3 [E^{3+}]^2}$$

so steigen die Affinitätskonstanten vom Lu zum La kontinuierlich um etwa 0,9 Zehnerpotenzen an. So fanden W. N o d d a c k und G. O e r t e l ⁷³⁾ für Lu und La z. B. folgende Werte:

$$\log K_{Af(Lu-Cu)} = 3,01$$

$$\log K_{Af(La-Cu)} = 3,95$$

Infolgedessen wird Lanthan am stärksten vom Austauscher gebunden, am schwächsten dagegen Lutetium.

Einem solchen Anstieg der Affinität mit dem Ionenradius steht - und zwar in noch viel größerem Maße - eine Abnahme der Stabilität der einzelnen Seltenerdenkomplexe gegenüber. Entsprechend der Bildungsgleichung dieser Komplexe



nehmen die Stabilitätskonstanten

$$K_{E_2X_3} = \frac{[E_2X_3^{---}]}{[E^{+++}]^2 [X^{---}]^3}$$

vom La zum Lu um 3,1 Zehnerpotenzen zu:

$$\log K_{La_2X_3} = 35,71 \quad \text{bzw.} \quad \log K_{Lu_2X_3} = 38,81.$$

Die unterschiedlichen Stabilitätskonstanten sind deshalb von größtem Einfluß auf den Trenneffekt überhaupt.

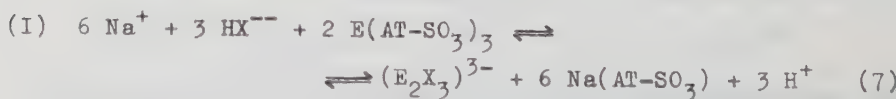
Beide Größen, Affinität und Komplexstabilität, ergänzen sich also derart, daß mit fallender Affinität innerhalb der Erdenreihe gleichzeitig die Komplexstabilität ansteigt. Während aber die Abnahme der Affinitätskonstanten nur etwa 1 Zehnerpotenz umfaßt, erstreckt sich der gleichzeitige Anstieg der Stabili-

tätskonstanten auf etwa 3 Zehnerpotenzen. Dadurch wird der durch bloße unterschiedliche Verteilung der Komponenten auf dem Austauschharz erzielbare Trenneffekt weiter erhöht. Die Größe der relativen Trennbarkeit zweier Elemente, speziell Seltener Erden, welche allein auf den unterschiedlichen Werten von Affinität und Komplexstabilität beruht, stellt ein Maß für die Leichtigkeit, mit der dieses oder jenes Erdenpaar zu trennen ist, dar (s. Trennfaktor, Kap. V/4b). Da es sich aber bei solchen Ionenaustauschtrennungen nach dem Säulenverfahren nicht um stationäre sondern um dynamische Gleichgewichte handelt, ist die Zahl der Austauschreaktionen beim Durchlauf durch die Kolonne, von denen im folgenden die Rede sein soll, von besonderer Wichtigkeit.

Die Austauschreaktionen. Die Elutionslösung wird durch Ansäuern des Trinatriumsalzes der NTE mit verd. HCl hergestellt (s. Kap. III/4b). In dem von uns angewandten p_H -Bereich liegt diesem Vorgang folgende Gleichung zugrunde:

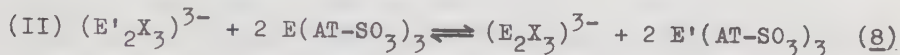


Nachdem beide Säulen mit Seltenen Erden und Cu bis zur Sättigung beladen und dieselben durch ein aufsteigendes Steigrohr verbunden sind, wird die Elution in Gang gesetzt, indem Säule I mit der Komplexonlösung beschickt wird. Die am Austauscher gebundenen Erdenionen werden am Kopf der Säule komplexiert und es findet Austauschreaktion I statt:



Wenn hierbei auch Erdenionen größerer Komplexstabilität bevorzugt gebunden werden (E), so findet doch auch Komplexierung von Erdenionen geringerer Komplexstabilität (E') statt. Die so mit Seltenerdenionen gesättigte Komplexonlösung wandert langsam auf der Säule I nach unten und trifft auf weitere mit Seltenen Erden gesättigte Austauscherschichten. Die hier noch am Austauscher gebundenen Erdenionen geringerer Harzaffinität und

größerer Komplexstabilität (E) finden dabei Gelegenheit, gegen bereits komplexierte Erdenionen geringerer Komplexstabilität und größerer Harzaffinität (E') im Rahmen der Austauschreaktion II ausgetauscht zu werden:

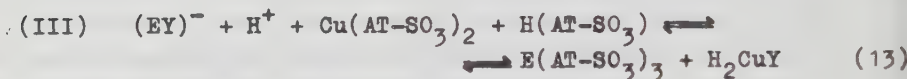
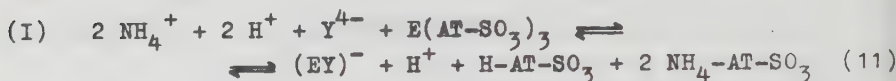
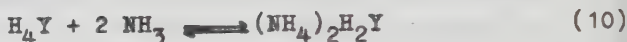


Die bei der Beladung zunächst rein statistisch am Austauscher fixierten Komponenten des Erdengemisches ordnen sich somit allmählich in der Reihenfolge ihrer Harzaffinität und der umgekehrten ihrer Komplexstabilität an. Die nach einer großen Zahl solcher Austauschreaktionen die Säule I verlassende Elutionslösung ist demnach stark mit stabileren Seltenerdenkomplexen angereichert, während Erdenionen geringerer Komplexstabilität und größerer Harzaffinität vorerst auf der Säule zurückbleiben. Die Lösung trifft nunmehr auf die mit Cu beladenen Austauscherschichten der Säule II. Wegen der im Vergleich zu den Erden relativ geringen Austauscheraffinität und großen Komplexstabilität des Cu wird dieses dabei vollständig durch die komplexierten Erden vom Austauscher verdrängt und Austauschreaktion III läuft ab:



Die Komplexlösung, welche die Säule II zunächst verläßt, ist deshalb vollständig mit Cu^{++} -Ionen gesättigt und tiefblau gefärbt. Der Ordnungsgrad der zu trennenden Erdenkomponenten auf der Kolonne wird beim Durchlauf durch Säule II mehr und mehr verstärkt. Bei der weiteren Beschickung der Säule I mit reiner Elutionslösung wandern die Zonen, in welchen sich die oben formulierten Austauschreaktionen I, II und III abspielen, unter allmählicher Verbreiterung bis zu einem Grenzwert stetig weiter. Schließlich befinden sie sich vollständig auf der Säule II. Die einzelnen Glieder des Gemisches sind jetzt jeweils in bestimmten, aneinandergrenzenden Austauscherbezirken (Elutionsbanden) angereichert. Mit der Verdrängung des gesamten Kupfers von der Säule II unterbleibt die Zerstörung der Seltenerdenkomplexe und die Erden "brechen durch". Die nun ausfließenden, Erdenhaltigen Lösungen werden in Fraktionen entnommen.

Bei der Verwendung von ADTE als Elutionsmittel wären die den Gleichungen (6) bis (9) entsprechenden Reaktionen folgendermaßen zu schreiben: $Y^{4-} = \text{ADTE-Anion}$



Für die Austauschreaktion III wurde die Formulierung (13) deshalb gewählt, da es nötig ist, daß die Säule II neben Harz im Cu-Stadium noch Harz im H-Stadium enthält. Diese Bedingung ist da wir mit saurer $CuSO_4$ -Lösung beladen, in etwa erfüllt. Liegt nämlich das Harz nur im Cu-Stadium vor, so ist damit nach Gleichung (14) Anlaß zur Bildung eines schwerlöslichen Cu-Salzes, $Cu(CuY), 5H_2O$, gegeben. Dies kann unter Umständen eine vollständige Verstopfung der Säule hervorrufen.



Die Anwendung von Cu^{++} als "zurückhaltendes" Ion. Es ist offensichtlich, daß der erzielbare Trenneffekt, der Ordnungsgrad der Seltenen Erden auf der Kolonne, weitgehend von der Zahl der Austauschreaktionen II abhängt. Die "Fraktionierung" der Erden verläuft also umso vollständiger, je mehr Zeit zwischen Elutionsbeginn und dem tatsächlichen Erdendurchbruch vergeht. Um die komplexierten Erden deshalb am sofortigen Durchbruch zu hindern, sie also möglichst lange auf Säule II zurückzuhalten und ihnen Gelegenheit zur Austauschreaktion II zu geben, wurde zur Bildung eines "Hilfsgleichgewichtes" (III) die Säule II mit Cu beladen. Auf Grund seiner großen Komplexitätskonstante dient dieses gleichsam als "Barriere", über welche die Erdenkomplexe nicht hinwegschreiten können. Entsprechende Versuche dasselbe durch andere Schwermetalle zu ersetzen, wurden im Rahmen anderer Arbeiten in unserem Institut durchgeführt (unveröffentl. Mitt.).

Der pH-Verlauf. Wie aus der Formulierung der Austauschreaktionen I, (7) und (11), hervorgeht, werden bei jeder Komplexbildung H^+ -Ionen frei. Deshalb ist im Eluat eine merkliche p_H -Erniedrigung - unter Umständen über mehrere Einheiten - festzustellen. Bei hohen p_H -Werten der Elutionslösung findet ein größerer, bei niedrigen hingegen ein kleinerer p_H -Abfall statt.

d.) Die Verarbeitung der Fraktionen:

Die Kopffractionen jeder Elutionsreihe enthalten stets noch geringe Mengen Kupfer. Dieses kann nach Ansäuern des Eluates mit verd. H_2SO_4 auf elektrolytischem Wege entfernt werden. Die Cu-freien Erdenfraktionen werden zur Zerstörung der Komplexe mit HCl angesäuert und erhitzt. In der Siedehitze werden die Seltenen Erden durch Zugabe von 25 g Oxalsäure pro 4 - 5 g Erdenoxid als Oxalate gefällt. Durch anschließendes Zutropfen von Ammoniak bis zu einem p_H von etwa 2,5 (Tüpfeln) wird die Fällung vollständig. Nach 12-stündigem Stehenlassen werden die gut abgesetzten und kristallinen Niederschläge abgesaugt und bei etwa 800° zum Oxid verglüht.

e.) Regenerierung der Säulen:

Nach vollständiger Elution werden beide Säulen zur Entfernung restlichen Komplexbildners gründlich mit dest. Wasser gespült. Die Säulen befinden sich wie vor der Beladung wieder im Na^+ -Stadium, da das Komplexon in Form seines Trinatriumsalzes verwendet wurde (vgl. Kap. III/4c, Gl. 7). Sie sind damit zur sofortigen Wiederverwendung bereit. Eine Überführung der Säulen in das H-Stadium ist nicht erforderlich.

f.) Analytische Auswertung:

Die analytische Auswertung der erhaltenen Fraktionen erfolgte durch Röntgenfluoreszenz-Analyse. Die Spektrogramme wurden mit Hilfe eines "Kristalloflex 3" von Siemens und Halske aufgenommen. Die Hochstromröhre mit W-Anode wurde mit 60 kV und 20 mA betrieben. Als Analysatorkristall diente ein LiF-Kristall. Goniometeranordnung nach Siemens mit waagerechter Goniometer-Ebene. Das erhaltene Spektrum wurde jeweils mit einem Geiger-

Müller-Zählrohr abgetastet. Die Verarbeitung der Meßwerte erfolgte in einem elektronischen Mittelwertsmesser, welcher mit einem Kompensographen (Linien-schreiber) gekoppelt war. Mit einem Impulslineal konnten die erhaltenen Spektrogramm-Linien ausgemessen und nach Korrektur der entsprechenden Impulse graphisch mit denen von Standardpräparaten verglichen werden.

Während eine Bestimmung von kleineren Bestandteilen oder gar Spuren in reinen Präparaten gut möglich war, erwies sich ihre Feststellung in Gemischen als sehr schwierig. Dennoch beträgt die Genauigkeit der Bestimmung etwa 5 - 10% des Gehaltes. Die in vorliegender Arbeit angegebenen prozentualen Zusammensetzungen verstehen sich als Molprozente.

IV. Versuche und Ergebnisse.

Einige optimale Trennbedingungen für Yttererden einschließlich der Gadolinium-Ecke aus empirischen Versuchen.

1.) Über die Abhängigkeit des Trenneffektes von den auf die Säule gegebenen Erdenmengen:

Während bei den ersten Versuchen zur Trennung Seltener Erden an Ionenaustauschern jeweils nur die obersten Austauschschichten der Trennsäulen mit Selteneren Erden beladen wurden, nutzte F. H. S p e d d i n g als erster die Kapazität einer Austauschersäule völlig aus. Um der damit zwangsläufig verbundenen Verminderung des Trenneffektes wirkungsvoll zu begegnen, schaltete er hinter diese Säule eine Entwicklersäule, deren Austauscher sich im Cu-Stadium befand. Durch Ablauf der Austauschreaktion III (Gl. 9) sollte so den Erdenionen Gelegenheit gegeben werden, sich während ihres Durchlaufes durch die Säulenkombination genügend zu formieren. Um zu zeigen, daß damit jedoch keineswegs eine optimale Trennung erreicht wird, untersuchten wir in einer Versuchsreihe systematisch Säulendurchläufe mit verschiedenen Beladungsmengen und verglichen sie miteinander.

I. Versuche mit dem Erdenpaar Lu - Yb

a.) Allgemeine Versuchsdaten.

Säulen: 2,2 cm Durchmesser, 100 cm Länge.
Filterbett 88 cm je Säule.

Austauscher: Dowex 50; 0,2 - 0,75 mm Korngröße.

Beladung: Säule I : 1%-ige Lösung eines Oxidgemisches von Lu-Yb folgender Zusammensetzung:
Lu: 21 %
Yb: 79 %
Säule II: Cu^{++} als $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0,5%-ig bez. auf Cu).

Elutionslösung: Nitrilotriessigsäure (Trilon A0 als 2%-ige Lösung).

Fließgeschwindigkeit: $2/3$ cm pro cm^2 Säulenquerschnitt und min

Fraktionen: Je nach Beladung verschieden.

p_H der Elutionslösung: 4,0

b.) Versuche und Ergebnisse.

Drei Durchläufe wurden untersucht, bei denen sich die Primärsäule jeweils in einem verschiedenen Ladungszustand befand; die Kapazität wurde einmal völlig, einmal zu etwa $3/4$ und einmal nur zur Hälfte ausgenutzt.

Ergebnisse: s. Tab. 1 und Abb. 2, 3 und 4.

T a b e l l e 1

Vers. Nr.	Beladungs-Zustand	Menge (g)	Frakt. (ml)	Zahl d. Vorfrakt.	Zahl d. Frakt.	pH des Eluates
I	Sättigung	53,3	1000	4	9	3,1
II	$3/4$ -Belad.	37,3	750	5	11	2,9
III	$1/2$ -Belad.	24,8	500	8	11	2,9

Der jeweilige Elutionsverlauf geht aus den folgenden Diagrammen hervor (Abb. 2, 3 und 4).

Abb. 2
Sättigungsbeladung

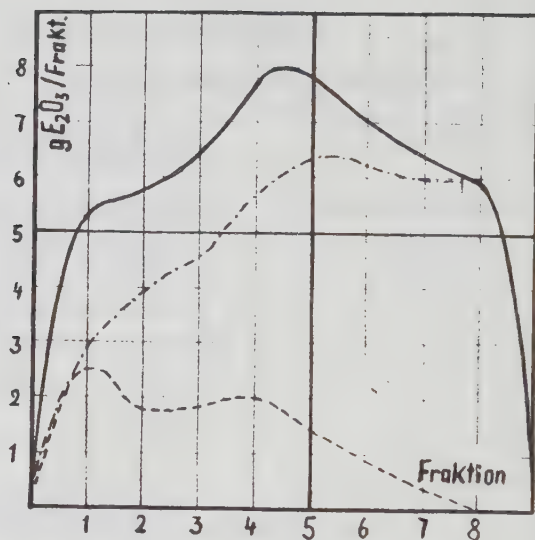


Abb. 3
3/4-Beladung

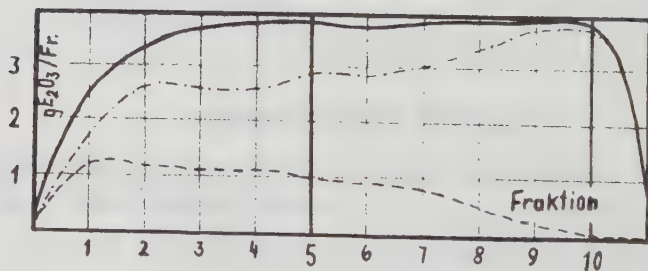
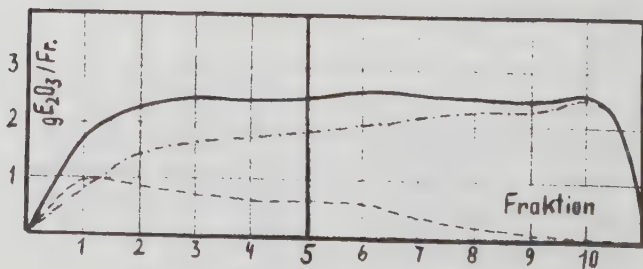


Abb. 4
Halbbeladung



— ΣE_2O_3
- - - Lu
- · - Yb

c.) Diskussion der Ergebnisse.

Einleitend sollen einige Gesichtspunkte aufgezeigt werden, nach denen wir die Trenneffekte von unter verschiedenen Bedingungen laufenden Trennungen vergleichen und beurteilen wollen:

1. Im allgemeinen stellen die Spitzenanreicherungen ein recht gutes Maß für den Effekt dar. Bei binären Gemischen sind dieselben jedoch zu sehr von der rein zufälligen Wahl der Fraktionsentnahme und deren Größe abhängig.
2. Der "Anreicherungsfaktor", $\beta = \text{M\%-Anr.} / \text{M\%-Ausg.}$, gibt das Verhältnis der Konzentration eines Elementes in einer bestimmten Fraktion zu seiner Ausgangskonzentration an. Die Größen solcher Faktoren (z. B. die Anreicherungsfaktoren der Spitzenfraktionen) können ebenfalls gut miteinander verglichen werden. Der Trennverlauf ist dann positiv, wenn $\beta \geq 1$.
3. Die Betrachtung nach 2. ergibt ein falsches Bild, wenn sich eine Komponente bei fast gleichbleibender Konzentration über sehr viele Fraktionen hinzieht (dies ist oft bei kleinen Ho-Gehalten oder gar beim Y der Fall). In diesem Gebiet findet praktisch keine Trennung statt. Hier wäre also die Änderung $\Delta\beta$ von Fraktion zu Fraktion als Vergleichsmaß zu benutzen.
4. Von einigen Autoren wird ein sogenannter "Trennfaktor" γ (dieser ist nicht identisch mit dem in Kap. V/4b erwähnten), welcher das Verhältnis der Anreicherungsfaktoren zweier Komponenten angibt, als Vergleichsgröße berechnet.
$$\gamma_{\text{Lu, Yb}} = \beta_{\text{Lu, 1}} / \beta_{\text{Yb, 1}}$$

Z. B.

Diese Größen sollen bei uns jedoch nicht diskutiert werden.

5. Alle bisher genannten Faktoren lassen lediglich die vergleichsweise Betrachtung von Fraktionen zu. Die Beurteilung eines ganzen Trennverlaufes hingegen kann wegen der verschiedenen Fraktionenzahl und Fraktionsgröße mehrerer

Trennungen und zufälliger, den Trenneffekt nur scheinbar wiedergebender Faktoren (wie etwa die Spitzenanreicherung), nur unter Einbeziehung der eluierten Mengen geschehen. Dazu werden von uns die in den einzelnen Fraktionen eluierten Grammengen jeder Komponente mit ihren Anreicherungs-faktoren multipliziert. Wir erhalten somit Größen, welche wir als "Anreicherungsprodukte" bezeichnen wollen: $\beta_{Lu,1} \cdot m_{Lu,1}$.

Diese Zahlenwerte werden nun im Gebiet positiver Anreicherung ($\beta > 1$ bis $\beta = 1$) addiert und ihre Summe schließlich ins Verhältnis zur gesamten im Ausgangsgemisch enthaltenen Menge (M_E) der jeweiligen Komponente gesetzt. Die so erhaltenen, mengenunabhängigen "Trennzahlen" T stellen gute Vergleichsgrößen für den gesamten Trennverlauf dar.

Z. B.

$$T_{Lu} = \frac{\sum (\beta_{Lu} \cdot m_{Lu})}{M_{Lu}}$$

(15)

Je höher ihr relativer Zahlenwert, umso besser die Trennung.

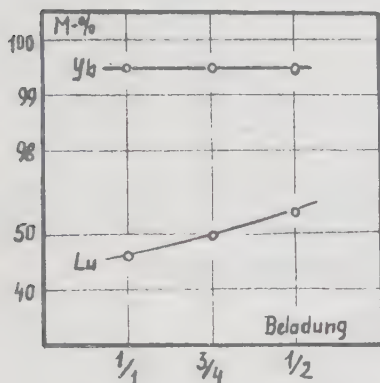
Der Trenneffekt: Zum Vergleich der Trenneffekte bei den verschiedenen Versuchen werden die Anreicherungsspitzen von Lu und Yb sowie ihre Trennzahlen T gegenübergestellt (Tab. 2):

T a b e l l e 2

Beladung	Lu-Anr. M-%	Yb-Anr. M-%	T_{Lu}	T_{Yb}
1/1	46,0	99,5	1,21	0,52
3/4	49,5	99,5	1,25	0,58
1/2	<u>54,0</u>	<u>99,5</u>	<u>1,42</u>	<u>0,61</u>

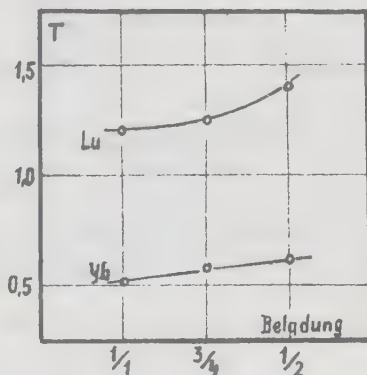
Wie aus Tabelle 2 und den Diagrammen (Abb. 5 und 6, S. 29) zu ersehen ist, spielt der Beladungszustand der Säulen für die Trennung des Erdenpaares Lu-Yb nur eine geringe Rolle. Zwar steigt beim Übergang von Sättigungs- zu Halbbeladung die Spitzenanreicherung des Lu um etwa 8%, die des Yb bleibt jedoch gleich. Dies ist wahrscheinlich auf den großen Über-

schoß des Yb in der Ausgangssubstanz zurückzuführen. Aus der Größe der Trennzahlen geht hervor, daß die Trennungen bei kleinerer Beladung der Primärsäule im ganzen etwas besser sind.



A b b. 5

Anreicherungsgrade für
versch. Beladungszustände



A b b. 6

Verlauf der Trennzahlen
bei versch. Beladungen.

Nur aus Gründen der Wirtschaftlichkeit wäre eine Beladung der Primärsäule bis zur Sättigung einer Teilbeladung vorzuziehen.

II. Versuche mit dem Erdengemisch Yb-Tm-Er-Ho-Dy.

a.) Allgemeine Versuchsdaten.

Säulen:	2,4 cm Durchmesser, 130 cm Länge; Filterbett 117,5 cm je Säule.
Austauscher:	Lewatit S 100; 0,2 - 0,6 mm Korngröße.
Beladung:	Säule I : 1%-ige Lösung eines Oxidgemisches von Yb-Tm-Er-Ho-Dy(-Tb) folgender Zusammensetzung: Yb: 20 % Tm: 17 % Er: 49 % Ho: 5 % Dy: 9 % und Spuren Tb.

Säule II: Cu^{++} als $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0,5%-ig bez. auf Cu).

Elutionslösung: Nitrilotriessigsäure (Trilon A0 als 2%-ige Lösung).

Fließgeschwindigkeit: $2/3$ cm pro cm^2 Säulenquerschnitt und min

pH der Elutionslösung: 4,0

Fractionen: 1000 cm^3 .

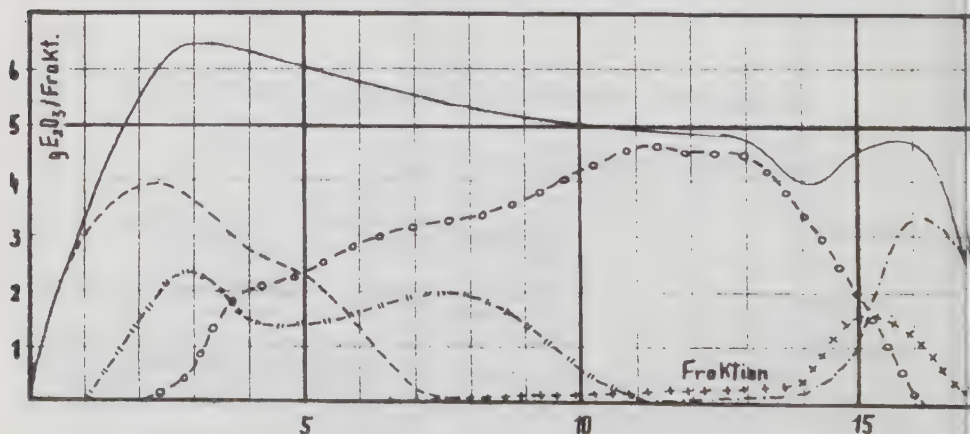
b.) Versuche und Ergebnisse.

Mit dem oben angegebenen Erdengemisch wurde je eine Trennung bei Sättigungs- und Halbbeladung durchgeführt. Der Trennverlauf geht aus Tabelle 3 und den Diagrammen hervor.

Ergebnisse: s. Tab. 3 und Abb. 7 und 8.

T a b e l l e 3

Vers. Nr.	Beladungs-Zustand	Menge (g)	Frakt. (ml)	Zahl d. Vorfrakt.	Zahl d. Frakt.	pH des Eluates
I	Sättigung	84,3	1000	5	17	2,9
II	Halbbelad.	43,1	1000	7	12	2,9



A b b. 7

Elutionsverlauf bei Sättigungsbeladung.

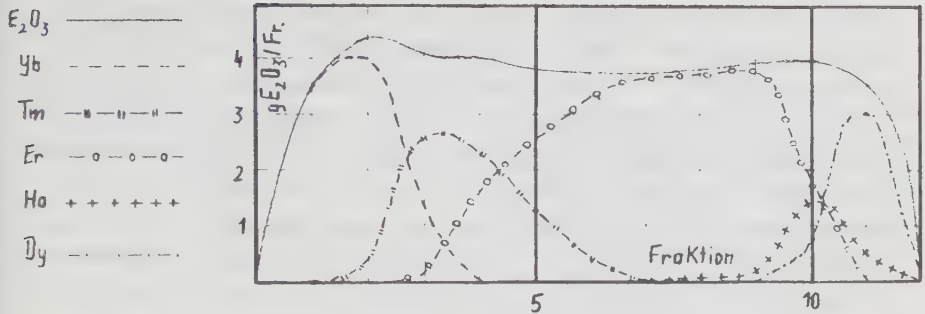


Abb. 8
Elutionsverlauf bei Halbbeladung.

c.) Diskussion der Ergebnisse:

1. Der Trenneffekt: Die beiden Trennversuche unterscheiden sich hinsichtlich der Zahl ihrer Fraktionen um fünf. Zu ihrem Vergleich brauchen jedoch keine Korrekturen an den Fraktionsgrößen vorgenommen werden, da die unterschiedlichen Mengen bereits in den Trennzahlen enthalten sind. In Tabelle 4 sind die Anreicherungsspitzen der im Ausgangsgemisch enthaltenen Komponenten gegenübergestellt, während die Trennzahlen aus Tabelle 5 zu ersehen sind.

Tabelle 4

Beladung	Yb M-%	Tm M-%	Er M-%	Ho M-%	Dy M-%
1/1	99,5	36	93,5	35	94
1/2	99,7	64	98,0	37	93

Tabelle 5

Beladung	T _{Yb}	T _{Tm}	T _{Er}	T _{Ho}	T _{Dy}
1/1	2,97	1,73	1,35	4,26	7,81
1/2	4,26	2,83	1,52	5,30	8,18

Aus diesen Gegenüberstellungen ist ersichtlich, daß sich im Gegensatz zum Erdenpaar Lu-Yb eine Halbbeladung wesentlich günstiger auf den Trenneffekt auswirkt. So liegen die Anreicherungsspitzen durchweg höher. Die entscheidende Vergrößerung der bei Halbbeladung erhaltenen Trennzahlen gegenüber den bei Sättigungsbeladung errechneten - beim Yb um 43%, bei Tm um 64%, bei Er um 13%, bei Ho um 24% und bei Dy um 5% - zeigt, daß, abgesehen von einem nur geringen Effekt bei der Trennung Lu - Yb, bei der Trennung der Yttererden eine Beladung der Primärsäule nur bis zur Hälfte ihrer Sättigung wenigstens beim Zwei-Säulen-Verfahren zweckmäßiger und unbedingt vorzuziehen ist. In den nachfolgenden Versuchen wurde dieser Befund berücksichtigt.

2. Der pH-Verlauf: Der durchschnittliche p_H -Wert während beider Elutionen betrug im Eluat 2,9. Der Beladungszustand der Säulen ist somit ohne Einfluß auf den p_H . Der Abfall vom p_H des Eluanten zum p_H -Minimum ist dagegen bei einer Teilbeladung der Säulen ausgeprägter. Einem p_H -Abfall von 1,7 Einheiten bei Sättigungsbeladung steht ein solcher von 2,4 bei Halbbeladung gegenüber.

2.) Über den Einfluß der Konzentration des Elutionsmittels NTE auf den Trenneffekt:

Für eine Trennung Seltener Erden an Ionenaustauschern mit Hilfe von Komplexonen ist die Wahl geeigneter Konzentrationen für die Elutionslösung und damit die der komplexchemisch wirksamen Ionen von größter Wichtigkeit. Ihr Einfluß auf den Trenneffekt sollte für NTE an Hand der folgenden Experimente untersucht und eine optimale Konzentration gefunden werden. Als Komplexbildner diente das Handelsprodukt "Trilon AO". Das zu 50% aus NTE-Trinatriumsalz bestehende weiße Pulver wurde in Lösungen von 1 - 3 % angewendet. Um die Zahl der Fraktionen in vergleichbarer Größenordnung zu halten, wurde neben der Konzentration des Eluanten auch die Größe der Fraktionsvolumina variiert.

a.) Allgemeine Versuchsdaten.

Säulen: 2,4 cm Durchmesser, 130 cm Länge;
Filterbett 117,5 cm je Säule.

Austauscher: Lewatit S 100; 0,2 - 0,6 mm Korngröße.

Beladung: Säule I : Halbbeladung mit einer 1%-igen
Lösung eines Oxidgemisches von
Yb-Tm-Er-Ho-Dy(-Tb) folgender
Zusammensetzung:
Yb: 20 %
Tm: 17 %
Er: 49 %
Ho: 5 %
Dy: 9 % und Spuren Tb.
Säule II: Cu⁺⁺ als CuSO₄·5H₂O (0,5%-ig
bez. auf Cu).

Elutionslösung: Nitrilotriessigsäure (Trilon AO als
1 - 3%-ige Lösung).

Fließgeschwindigkeit: 2/3 cm pro cm² Säulenquerschnitt und min
p_H der Elutionslösung: 4,0.

b.) Versuche und Ergebnisse.

Es wurden fünf Trennungen mit Elutionslösungen zwischen 1% und 3% durchgeführt. Einige Versuchsergebnisse und Elutionsverläufe gehen aus der folgenden Tabelle und zwei für diese Reihe typischen Elutionsdiagrammen hervor (Abb. 9 und 10).

T a b e l l e 6

Vers. Nr.	Konz. Tr. AO (%)	mol	Menge (g)	Fr.Vol. (cm ³)	Durchbr. Vol. (ltr)	Zahl d. Frakt.	pH
I	1,0	0,02	37,4	2000	10	10	3,0
II	1,5	0,03	43,1	1500	7,5	12	3,0
III	2,0	0,04	43,1	1000	6,5	12	2,9
IV	2,5	0,05	46,5	1000	5	8	2,8
V	3,0	0,06	43,5	750	4,5	9	2,8

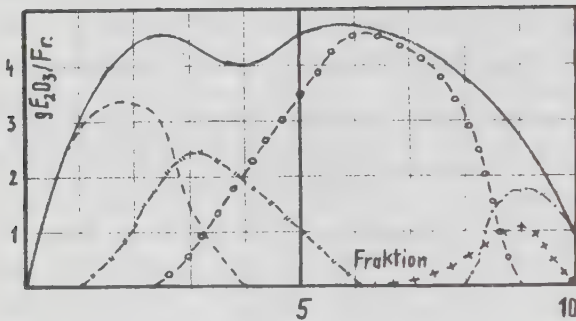


Abb. 9
Elutionsverlauf
bei Verwendung
von 1%-ig. Kom-
plexonlösung.

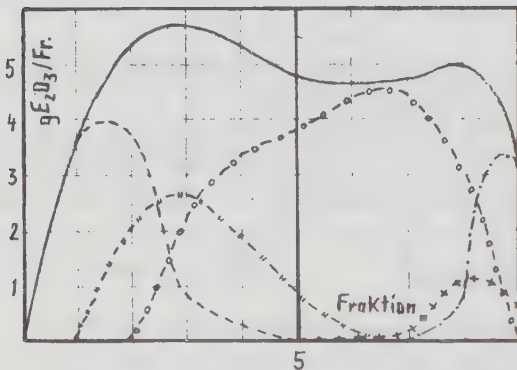


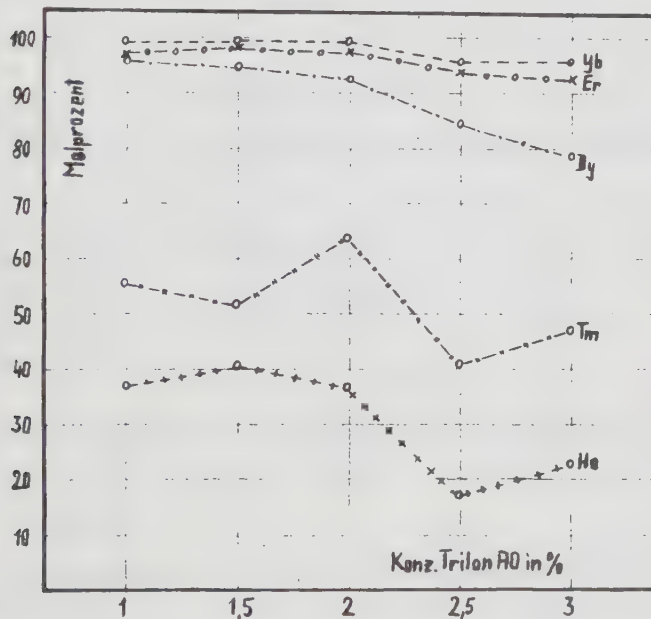
Abb. 10
Elutionsverlauf
bei Verwendung
von 3%-ig. Kom-
plexonlösung.

c.) Diskussion der Ergebnisse.

1. Der Trenneffekt: Zur Veranschaulichung der Konzentrations-
einflüsse sind die maximalen Anreicherungen der einzelnen Kom-
ponenten in der folgenden Tabelle 7 festgehalten und in Abb.
11 dargestellt.

T a b e l l e 7

Konz.d.El.-mittels %	Yb M-%	Tm M-%	Er M-%	Ho M-%	Dy M-%
1,0	99,5	56,0	97,5	37,5	<u>96,8</u>
1,5	<u>99,8</u>	52,0	<u>98,6</u>	<u>41,0</u>	95,0
2,0	99,7	<u>64,0</u>	98,0	37,0	93,0
2,5	96,0	41,0	94,3	17,0	85,0
3,0	96,0	47,0	93,0	23,0	79,0



A b b. 11

Anreicherungsstufen in Abhängigkeit v.d. Konz.d.Komplexbildners.

Wie aus Tabelle und Abbildung zu ersehen ist, nimmt die maximale Anreicherung der einzelnen Komponenten bei der Trennung der Seltenen Erden mit wachsender Konzentration der Elutionslösung ab. So verringert sich bei einer Konzentrationszunahme von 2% auf 2,5% die Anreicherung des Yb und Er um 3 - 4%, die

des Dy um 8% und die des Ho und Tm gar um 20%. Bei geringen Konzentrationen des Elutionsmittels (zwischen 1% und 2%) ist die Anreicherung der einzelnen Seltenen Erden wenigstens größenordnungsmäßig gleich. Die Kurven zeigen in diesem Gebiet, abgesehen von der außergewöhnlich hohen Anreicherungsspitze des Tm, nur eine geringe Neigung.

Auch die Trennzahlen besitzen bei den niedrigen Eluantkonzentrationen ihre Maxima, um bei einem Übergang zu höheren Konzentrationen stetig abzufallen. Tabelle 8 zeigt den Verlauf der Trennzahlen, die in Abb. 12 graphisch dargestellt sind.

Tabelle 8

Konz.d.El.-mittels %	T _{Yb}	T _{Tm}	T _{Er}	T _{Ho}	T _{Dy}
1,0	3,80	2,49	<u>1,68</u>	5,38	8,32
1,5	3,88	2,37	1,61	<u>6,08</u>	<u>8,72</u>
2,0	<u>4,26</u>	<u>2,83</u>	1,52	5,30	8,18
2,5	3,56	1,95	1,40	3,20	7,48
3,0	3,55	1,79	1,44	3,10	7,18

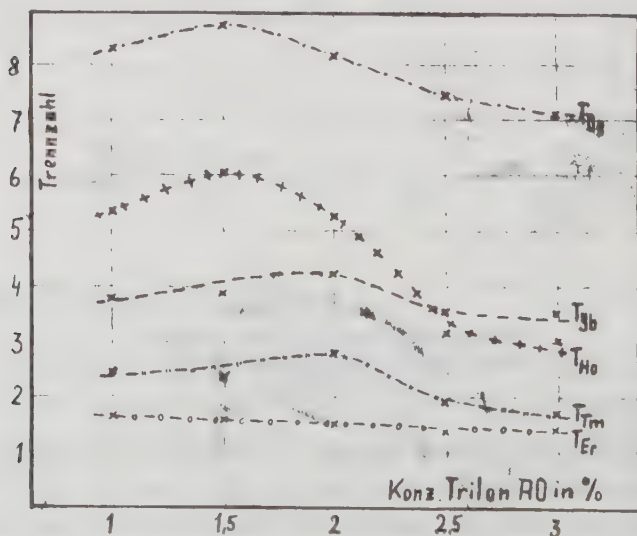


Abb. 12: Trennzahlen f. versch. Konzentrationen.

Nach diesen Trennzahlen sinkt die Trennwirkung mit zunehmender Konzentration des Elutionsmittels. Zwar fällt es wegen des nicht ganz einheitlichen Kurvenverlaufes bei niedrigen Konzentrationen schwer, eine bestimmte Konzentration hinsichtlich des Trenneffektes zu bevorzugen; aus den Anreicherungs spitzen, die für Yb, Er und Ho bei 1,5%-igem Elutionsmittel liegen, und den Trennzahlen, welche - von Er abgesehen - zwischen 1,5%-igem und 2%-igem Elutionsmittel ihr Maximum haben, geht jedoch hervor, daß dieses Konzentrationsgebiet als für die Trennung am geeignetsten erscheint. Um einen möglichst hohen Effekt zu erzielen, sollte also das für die Trennung Seltener Erden an Ionenaustauschern dienende Trilon AO in einer Konzentration von maximal 2% angewendet werden. Dies entspricht einer solchen von 0.04 m Nitrilotriazetat, beziehungsweise etwa einer 1%-igen Lösung von reinem NTE-Trinatriumsalz.

2. Die Zahl der Mischfraktionen: Die Zahl der Cu-haltigen Erdenfraktionen (durchweg 1) und damit die Breite der Grenzzone Cu-Erden erweist sich als unabhängig von der Konzentration des Elutionsmittels.

3. Der pH-Verlauf: Beim Übergang zu höheren Konzentrationen des Elutionsmittels sinkt der durchschnittliche p_H des Eluates etwas ab (s. Tab. 6).

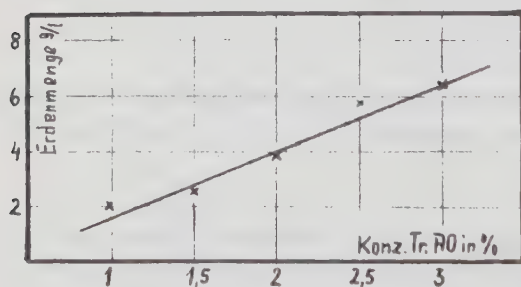
4. Die Durchbruchsvolumina: Die Durchbruchsvolumina von Cu und Erden nehmen mit steigender Konzentration des Elutionsmittels ab.

5. Die durchschnittlich eluierte Erdenmenge: Mit steigendem Gehalt an komplexchemisch wirksamen Anionen HX^{--} in der Lösung wird der Verteilungskoeffizient kleiner, das Verteilungsgleichgewicht also zugunsten komplex gelöster Erdenionen verschoben (18). Die pro Liter eluierte Erdenmenge nimmt damit ständig zu. Tabelle 9 und Abb. 13 veranschaulichen diesen Befund.

6. Die Form der Elutionskurven: Die Elutionskurven sind bei niedrigen Konzentrationen des Elutionsmittels weitaus symmetrischer. Die Maxima der Elutionsbanden sind ausgeprägter, der Überlappingsgrad (vgl. Er) weniger stark. Damit sind die Anreicherungen der einzelnen Komponenten im großen und ganzen höher als bei Anwendung stärker konzentrierter Elutionslösungen.

T a b e l l e 9

Konz.d.El.-mittels (%)	ges.Erdenmenge (g)	Durchbr.-Vol. (ccm)	el.Erden (g/l)
1,0	37,4	18600	2,01
1,5	43,1	16500	2,61
2,0	43,1	11100	3,88
2,5	46,5	8000	5,82
3,0	43,5	6800	6,40



A b b. 13

Durchschnittlich eluierte Erdenmenge bei versch. Konz. d. Elutionsmittels.

3.) Über die Abhängigkeit des Trenneffektes von der Fließgeschwindigkeit der Elutionslösung:

Neben der Konzentration und dem p_H des Elutionsmittels ist seine Durchlaufgeschwindigkeit durch die Kolonne von besonderem Interesse. Man sollte erwarten, daß sich der Trenneffekt bei extrem kleinen Fließgeschwindigkeiten, in der Nähe

von Gleichgewichtsbedingungen also, als optimal erweist. Da unter solchen Bedingungen aber Quer- und Rückdiffusionsvorgänge eine Rolle spielen, ist andererseits mit größeren Überlappungen und deshalb mit einer Verschlechterung des Trenneffektes zu rechnen. Die Fließgeschwindigkeit des Elutionsmittels ist daher auf die vorgegebenen Bedingungen möglichst genau abzustimmen, um optimale Effekte zu erhalten. Der Einfluß der Temperatur (vgl. Kap. V/5c), welcher für die zu wählende Geschwindigkeit von besonderer Bedeutung ist, wurde nicht untersucht. Die im Rahmen der folgenden Versuchsreihe durchgeführten Trennungen erfolgten sämtlich bei Zimmertemperatur.

a.) Allgemeine Versuchsdaten.

Säulen:	2,4 cm Durchmesser, 130 cm Länge; Filterbett 117,5 cm je Säule.
Austauscher:	Lewatit S 100; 0,2-0,6 mm Korngröße.
Beladung:	Säule I : Halbbeladung mit einer 1%-igen Lösung eines Oxidgemisches von Yb-Tm-Er-Ho-Dy(-Tb) folgender Zusammensetzung: Yb: 20 % Tm: 17 % Er: 49 % Ho: 5 % Dy: 9 % und Spuren Tb. Säule II: Cu^{++} als $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0,5%-ig bez. auf Cu).
Elutionslösung:	Nitrilotriessigsäure (Trilon AO als 2%-ige Lösung)
p _H der Elutionslösung:	4,0
Fraktionen:	1000 cm ³ .

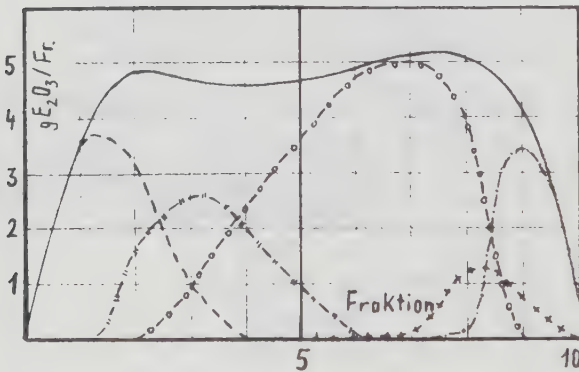
b.) Versuche und Ergebnisse.

Es kamen Durchlaufgeschwindigkeiten von 1/3, 2/3, 4/3 und 6/3 cm pro cm² Säulenquerschnitt und Minute zur Anwendung. Von einigen Autoren erfolgt die Angabe der Fließgeschwindigkeit in cm³/min. Wir bevorzugen die Dimensionsangabe cm/cm² und min. Die zugehörige Maßzahl gibt also an, um wieviel cm

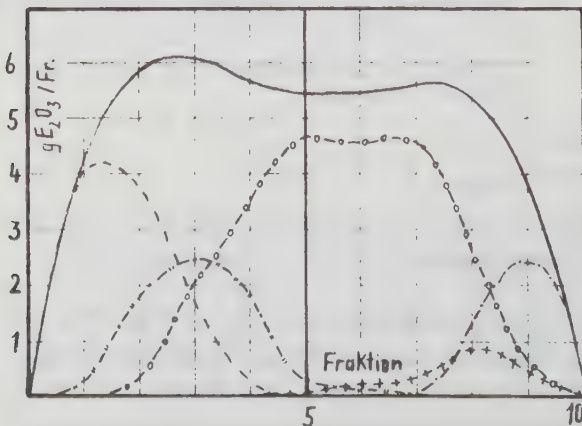
sich die Elutionslösung in der Minute in einem Trennrohr vom Querschnitt 1 cm^2 bewegt. Der jeweilige Elutionsverlauf geht aus Tabelle 10 und zwei typischen Diagrammen dieser Reihe hervor:

T a b e l l e 10

Vers. Nr.	Fließgeschw. (cm/qcm u.min)	Menge (g)	Zahl d. Vorfrakt.	Zahl d. Frakt.	pH
I	1/3	42,1	6	10	2,9
II	2/3	43,1	7	12	2,9
III	4/3	44,6	7	12	2,9
IV	6/3	45,3	6	10	2,9



A b b. 14
Elutionsverlauf
bei FG 2/3 cm
pro qcm u. min.



A b b. 15
Elutionsverlauf
bei FG 6/3 cm
pro qcm u. min.

c.) Diskussion der Ergebnisse.

1. Der Trenneffekt: Die Anreicherungsspitzen der einzelnen Komponenten für die verschiedenen Durchlaufgeschwindigkeiten gehen aus der folgenden Tabelle hervor:

T a b e l l e 11

Fließgeschw. cm/qcm u.min	Yb M-%	Tm M-%	Er M-%	Ho M-%	Dy M-%
1/3	100	56,0	97,0	24,0	92,5
2/3	99,7	<u>64,0</u>	<u>98,0</u>	<u>37,0</u>	<u>93,0</u>
4/3	98,5	51,0	95,5	17,5	89,5
6/3	95,0	41,0	94,5	17,0	79,0

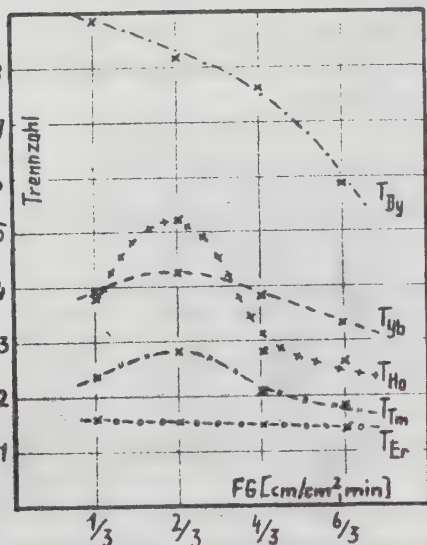
Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß der Trenneffekt in bezug auf jede einzelne Komponente mit wachsender Elutionsgeschwindigkeit schlechter wird. Die Ursache dieses Verhaltens ist zweifellos darin zu suchen, daß sich das System bei höheren Geschwindigkeiten immer mehr von den Gleichgewichtsbedingungen entfernt und die Zahl der Austauschreaktionen II sinkt, wodurch der Überlappingsgrad steigt. Dieser Befund wird auch beim Vergleich der bei höheren Geschwindigkeiten stetig sinkenden Trennzahlen bestätigt:

T a b e l l e 12

Fließgeschw. cm/qcm u.min	T _{Yb}	T _{Tm}	T _{Er}	T _{Ho}	T _{Dy}
1/3	3,93	2,37	<u>1,61</u>	3,89	<u>8,87</u>
2/3	<u>4,26</u>	<u>2,83</u>	1,57	<u>5,30</u>	8,18
4/3	3,82	2,10	1,52	2,84	7,65
6/3	3,35	1,87	1,47	2,68	5,88

Abgesehen vom Yb zeigen die Anreicherungsspitzen bei einer Geschwindigkeit von 2/3 cm/cm² und min alle ein ausgesprochenes Maximum. Die Trennzahlen für Yb, Tm und Ho haben hier

ebenfalls ihren höchsten Wert. Bei der kleineren Durchflußgeschwindigkeit von $1/3 \text{ cm/cm}^2$ und min wird der Trenneffekt,



wie aus Abb. 16 hervorgeht, jeweils etwas schlechter. Offenbar ist dieses Verhalten auf eine Rückdiffusion der im Elutionsmittel gelösten Erdenionen zurückzuführen.

Eine Fließgeschwindigkeit von $2/3 \text{ cm/cm}^2$ und min erweist sich deshalb auch aus praktischen Gründen als für die Trennung am besten geeignet.

A b b. 16

Trennzahlen f. versch. Fließgeschwindigkeiten

2. Zahl der Mischfraktionen und pH-Verlauf: Die Zahl der Cu-führenden Mischfraktionen (1) und damit die Breite der Grenzschicht Cu-Erden ist unabhängig von der Fließgeschwindigkeit des Elutionsmittels. Der durchschnittliche p_H -Wert während der Elution beträgt für alle Versuche 2,9. Er erweist sich damit als praktisch unabhängig von der Durchflußgeschwindigkeit.

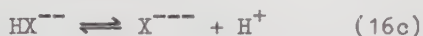
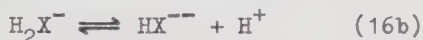
3. Die Form der Elutionskurven: Wie man aus einem Vergleich der Abb. 14 und 15 ersieht, ist die Form der Elutionskurven bei niedrigeren Fließgeschwindigkeiten symmetrischer. Ihre Maxima sind ausgeprägter und rücken weiter auseinander. Bei höheren Fließgeschwindigkeiten sind die Elutionsbanden auseinandergezogen. Dadurch steigt der Überlappingsgrad; die Anreicherungen sind dann im allgemeinen niedriger.

4.) Über den Einfluß des pH-Wertes der Elutionslösung auf den Trenneffekt:

Die Austauschreaktion I



ist in hohem Maße p_{H} -abhängig. Die Konzentration der H^+ -Ionen in der Elutionslösung bestimmt gemäß den Dissoziationsreaktionen (16a) bis (16c) den Gehalt an in unserem p_{H} -Gebiet komplexchemisch wirksamen Ionen HX^{--} .



Wie später noch eingehend ausgeführt wird, bestehen für NTE mehrere Komplexe, welche nur in bestimmten p_{H} -Gebieten beständig sind. Auf Grund der unterschiedlichen Stabilitätskonstanten der 2:3-Komplexe der Seltenen Erden, welche in dem von uns angewendeten p_{H} -Gebiet vorhanden sind, erreichen dieselben ebenfalls bei verschiedenen p_{H} -Werten ihre maximale Stabilität. Um optimale Effekte zu erhalten, sollte somit bei Trennungen von Gemischen Seltener Erden der p_{H} -Wert sorgfältig auf das oben formulierte Austauschgleichgewicht jeder einzelnen Komponente abgestimmt werden. Aus später erörterten Gründen ist es bisher nicht möglich, genauere quantitative Aussagen bezüglich günstigster p_{H} -Werte zu machen. In der folgenden Versuchsreihe sollte der Einfluß des p_{H} auf eine Trennung Seltener Erden deutlich gemacht und für das Erdengebiet der "Gadolinium-Ecke" als Gruppe eventuell ein optimaler p_{H} ermittelt werden. Die Trennungen wurden im p_{H} -Bereich 4 bis 8 (HX^{--}) durchgeführt, und zwar gelangten nur ganzzahlige p_{H} -Werte zur Anwendung. Eine Trennung mit nichtganzzahligen p_{H} -Werten, wie sie bei anderen Autoren ausgeführt wurden, erschien uns nicht sinnvoll, da die zu trennenden Gemische stets aus mehr als nur zwei Komponenten bestanden.

I. Versuche mit dem Erdengemisch Dy-Tb-Gd-Y (Gd-Ecke, links).

a.) Allgemeine Versuchsdaten.

Säulen: 2,4 cm Durchmesser, 130 cm Länge;
Filterbett 116 cm je Säule.

Austauscher: Lewatit S 100; 0,2 - 0,6 mm Korngröße.

Beladung: Säule I : 1%-ige Lösung eines Oxidgemisches von Dy-Tb-Gd-Y folgender Zusammensetzung:
Ho: 0,3 %
Dy: 11,0 %
Tb: 2,0 %
Y : 80,8 %
Gd: 5,4 %
Sm: 0,5 %
Säule II: Cu^{++} als $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0,5%-ig bez. auf Cu).

Elutionslösung: Nitrilotriessigsäure (Trilon AO als 2%-ige Lösung).

Fließgeschwindigkeit: $2/3$ cm pro cm^2 Säulenquerschnitt und min.

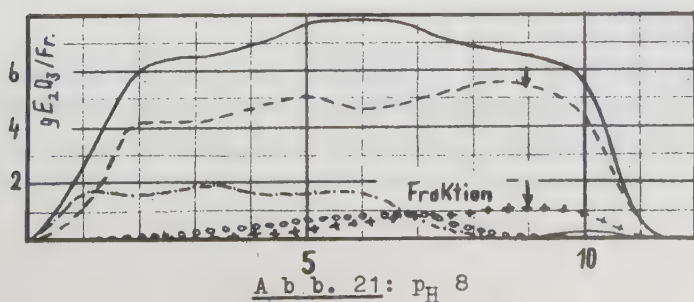
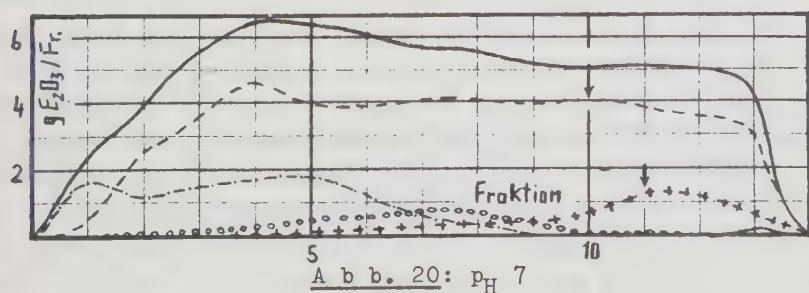
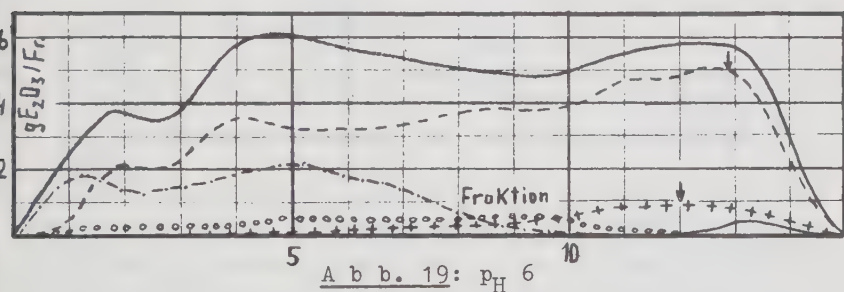
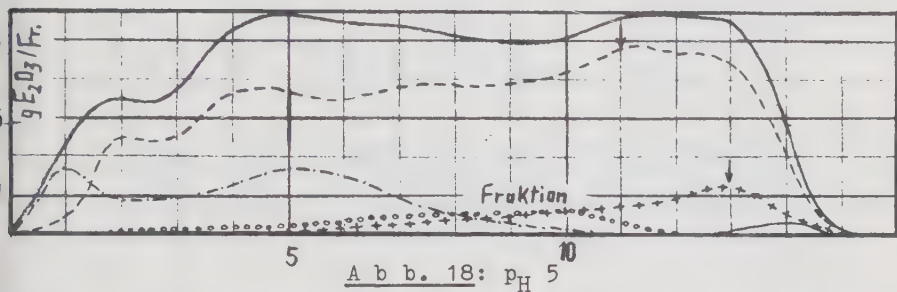
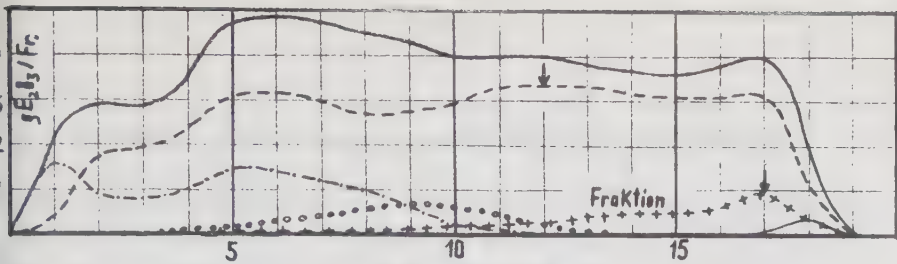
Fraktionen: 1000 cm^3 .

b.) Versuche und Ergebnisse:

Es wurden fünf Trennungen bei pH 4, 5, 6, 7 und 8 durchgeführt. Der jeweilige Elutionsverlauf geht aus Tabelle 13 und den Abbildungen 17 - 21 hervor:

T a b e l l e 13

Vers. Nr.	pH	Menge (g)	Dr.-Vol. (ccm)	Zahl d. Frkt.	pH d. Eluat.
I	4	67,2	6800	19	3,1
II	5	67,1	6200	15	3,5
III	6	67,7	6100	14	3,7
IV	7	67,0	5900	13	4,0
V	8	65,6	5750	11	4,2



— E₂O₃
 - - - Dy
 Tb
 - · - · y
 + + + Gd

c.) Diskussion der Ergebnisse.

1. Der Trenneffekt: Um den Einfluß des p_H -Wertes auf den Trenneffekt zu verdeutlichen, sind in Tabelle 14 zunächst die Anreicherungs-spitzen der im Ausgangsgemisch enthaltenen Komponenten gegenübergestellt.

T a b e l l e 14

pH des El.-mit.	Ho M-%	Dy M-%	Tb M-%	Y M-%	Gd M-%	Sm M-%
4	4	72,5	6	91,0	19	32
5	4	<u>70,8</u>	<u>5</u>	91,0	15	<u>25</u>
6	<u>5</u>	67,0	4	<u>91,5</u>	<u>16</u>	6,5
7	3,5	64,0	4	89,2	10	6,0
8	2	46,0	4	88,2	11	6,0

Anreicherungsspitzen bei versch. p_H -Werten.

Die Maxima dieser Anreicherungen liegen nicht ganz eindeutig bei einem bestimmten p_H . Die verhältnismäßig hohen Spitzen bei p_H 4 können nicht in den Vergleich einbezogen werden, da durch die größere Streckung des Erdenbandes und damit geringeren Durchsätze in den einzelnen Fraktionen von vornherein größere Anreicherungen zu erwarten sind. Andererseits ist das Sm für einen Vergleich ungeeignet, da es in den Schwanzfraktionen je nach deren Größe in beinahe beliebiger Reinheit erhalten werden kann. Es fällt außerdem in ein hier nicht interessierendes Erdengebiet. Unter Berücksichtigung dieser Einwände erweist sich demnach der p_H -Bereich 5 - 6 als für diese Elementgruppe am besten geeignet.

Erst die Einbeziehung der Trennzahlen läßt eine bessere Beurteilung des Trenneffektes und die Wahl eines vorzugsweise anzuwendenden p_H zu.

T a b e l l e 15

p_H	T_{Ho}	T_{Dy}	T_{Tb}	T_Y	T_{Gd}	T_{Sm}
4	<u>6,23</u>	<u>2,29</u>	<u>1,78</u>	<u>0,59</u>	<u>1,69</u>	<u>21,85</u>
5	5,91	2,36	0,99	0,66	1,54	10,40
6	<u>8,80</u>	<u>2,63</u>	<u>1,51</u>	0,68	1,40	<u>11,40</u>
7	4,83	2,18	1,40	<u>0,83</u>	<u>1,91</u>	10,95
8	3,62	1,93	1,45	0,39	1,48	8,24

Beim Vergleich dieser Trennzahlen fällt zunächst auf, daß sie für den niedrigsten p_H (hier also 4) relativ hoch sind. Dies ist damit zu erklären, daß die Elutionsrate gegenüber den an-

anderen Trennungen

hier am höchsten

ist. Eine weitge-

hendere Streckung

des Bandes und eine

höhere Spitzen-

anreicherung ist

damit verbunden.

Die Trennzahlen werden

so stark beeinflusst.

Es sollte somit in die Betrachtung

noch das Durchbruchsvolumen einbezogen werden.

Die Unterschiede zu den

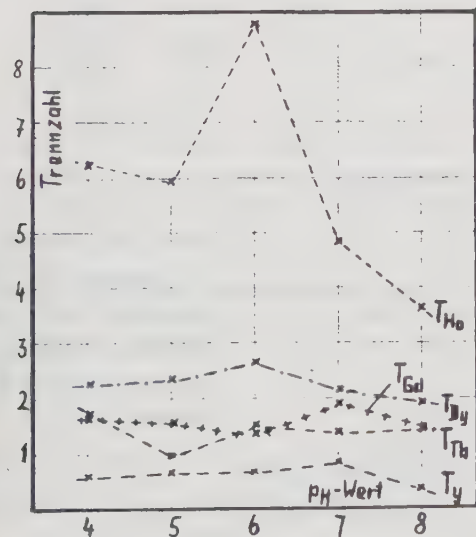
Maxima der Reihen

erscheinen dann als

nicht allzu groß.

Aus der Tabelle 15

geht hervor, daß



A b b. 22

Trennzahlen f. versch. p_H -Werte.

bei der Elution Ho-Dy-Tb im Gemisch mit Gd-Y ein p_H von etwa 5,5 bis 6 anzuwenden wäre. Wegen der hohen Zahl an zu trennenden Bestandteilen, kann selbstverständlich nicht erwartet werden, daß sich in bezug auf die Trennbarkeit jedes einzelnen

Elementes der gleiche p_H als optimal erweist. Beim Übergang zum Gd-Y-Gebiet findet deshalb eine Verschiebung der T-Maxima zu höheren p_H -Werten, hier also zu p_H 7, statt. Dieser Befund steht mit den theoretischen Erwartungen voll und ganz im Einklang.

2. Durchbruchvolumina: Mit der Erhöhung des p_H im Eluanten tritt nach dem Dissoziationsgleichgewicht der NTE (16 a-c) eine Vermehrung der zur Komplexbildung notwendigen HX^{--} -Konzentration ein. Die zur Komplexbildung einer bestimmten Menge Cu oder Seltener Erden nötige Menge an Elutionslösung wird damit bedeutend kleiner (vgl. Tab. 13).

T a b e l l e 16

pH	4	5	6	7	8
D (cm ³)	6800	6200	6100	5900	5750

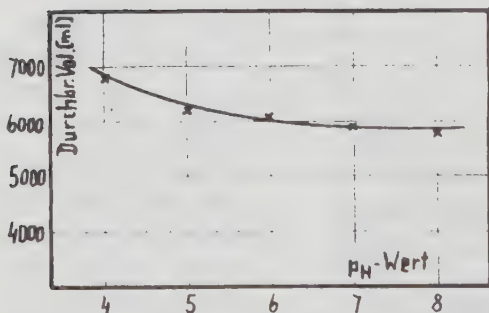


Tabelle 16 und Abb. 23 zeigen die Abhängigkeit des Durchbruchvolumens von Cu vom p_H des Eluanten.

A b b. 23

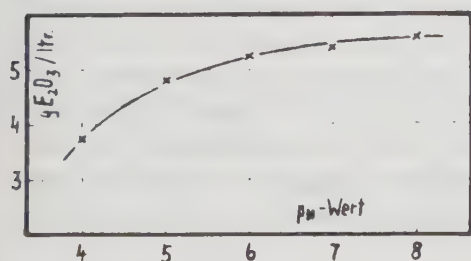
3. Die durchschnittlich eluierte Erdenmenge: Der Verteilungskoeffizient, welcher das Verhältnis der am Harz haftenden Erdenionen zu den in der Komplexlösung verbleibenden angibt, ist von der H^+ -Konzentration der Elutionslösung abhängig (s. Kap. V/4a). Eine wesentliche Erhöhung derselben läßt den Verteilungskoeffizienten zahlenmäßig kleiner werden, das Aus-

tauschgleichgewicht I (7) wird nach der linken Seite verschoben. Umgekehrt steigt bei Erniedrigung der H^+ -Konzentration der Grad der Komplexierung, es werden im Durchschnitt mehr Erden vom Austauscher abgelöst. Beim Übergang zu höheren p_H -Werten steigt deshalb die Menge der pro Volumeneinheit eluierten Erden und die Zahl der Fraktionen, in welche ein vorgegebenes zu trennendes Gemisch aufgeteilt wird, vermindert sich bei gleichbleibendem Fraktionsvolumen beträchtlich (s. Tab. 17, Abb. 24).

T a b e l l e 17

p_H d.El.-mittels	ges.Erdenmenge (g)	Durchbr.Vol. D (ccm)	el.Erden (g/l)
4,0	67,2	18000	3,74
5,0	67,1	14000	4,80
6,0	67,7	13000	5,21
7,0	67,0	12500	5,37
8,0	65,6	12000	5,56

Durchbruchsvolumina der Erden und eluierte Mengen bei Verwendung von komplexonen versch. H^+ -Konzentration



A b b. 24

Durchschnittlich eluierte Erdenmenge bei versch. p_H -Werten.

4. Der p_H -Verlauf: Bei der Elution Seltener Erden von einem Ionenaustauscher mit Hilfe von NTE werden gemäß Austauschreaktion I (7) H^+ -Ionen frei. Der p_H im Eluat wird deshalb stets niedriger gemessen als im Elutionsmittel selbst. Dieser Abfall kann unter Umständen mehrere p_H -Einheiten betragen.

In Tabelle 18 ist der Abfall zwischen dem p_H des Elutionsmittels und dem des Eluates aufgezeigt. (vgl. dazu auch Tab. 27 und Abb. 34). Wie daraus hervorgeht, findet bei kleinen p_H -Werten eine kleine, bei hohen p_H -Werten eine große p_H -Erniedrigung statt.

T a b e l l e 18

pH	pH d. Eluates	pH-Abfall
4	3,1	0,9
5	3,5	1,5
6	3,7	2,3
7	4,0	3,0
8	4,2	3,8

II. Vergleichende Trennungen mit ADTE.

Um die Eignung von ADTE zur Trennung von Ytterterdgemischen aus Gadolinit im Vergleich zur Anwendung von NTE zu untersuchen, wurden in den folgenden Versuchen Lösungen von "Trilon BS" als Komplexbildner verwendet. Das Ausgangsgemisch dieser Reihe hatte, um einen guten Vergleich möglich zu machen, eine ganz ähnliche Zusammensetzung wie das vorhergehende. Wegen der Verschiebung der Elutionsfolge des Yttriums ist gerade in diesem Erdengebiet ein Vergleich der Trennungen mit NTE und ADTE interessant. Das Elutionsmittel Trilon BS wurde in Form 2%-iger Lösungen, die auf einen p_H von 8 bzw. 9 eingestellt waren, angewendet.

a.) Allgemeine Versuchsdaten.

Säulen: 2,4 cm Durchmesser, 130 cm Länge.
Filterbett 116 cm je Säule.

Austauscher: Lewatit S 100; 0,2 - 0,6 mm Korngröße.

Elutionslösung: ADTE (Trilon BS als 2%-ige Lösung).

Beladung:

Säule I : 1%-ige Lösung eines Oxidgemisches von Dy-Tb-Y-Gd folgender Zusammensetzung:

Ho: 0,3 %

Dy: 14,8 %

Y : 79,0 %

Tb: 1,6 %

Gd: 4,1 %

Sm: 0,2 %

Säule II: Cu⁺⁺ als CuSO₄·5H₂O (0,5%-ig bez. auf Cu).

Fließgeschwindigkeit: 2/3 cm pro cm² Säulenquerschnitt und min

p_H der Elutionslösung: 8,0 und 9,0.

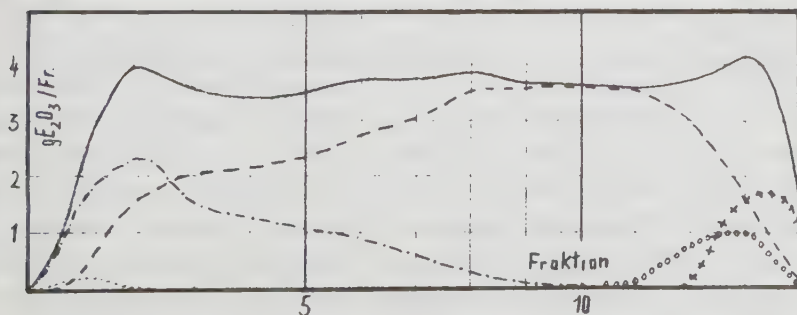
Fractionen: 500 cm³.

b.) Versuche und Ergebnisse.

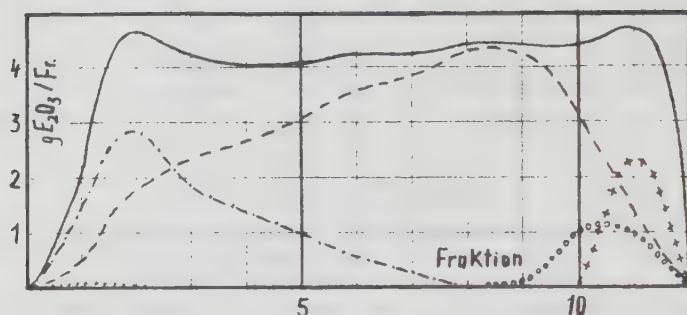
Es wurden zwei Trennungen bei p_H 8 und 9 durchgeführt. Die Elutionsverläufe gehen aus der Tabelle 19 und den Abbildungen 25 und 26 hervor.

T a b e l l e 19

Vers. Nr.	p _H	Menge (g)	Dbr.-Vol. D (ccm)	Zahl d. Frkt.	p _H d. Eluat.
I	8	48,7	5600	14	2,1
II	9	45,8	5400	11	2,2



A b b. 25: Elutionsverlauf bei Anwendung von p_H 8 (ADTE).



A b b. 26: Elutionsverlauf bei Anwendung von p_H 9 (ADTE).

c.) Diskussion der Ergebnisse.

Die Anreicherungsspitzen bei den Trennungen mit ADTE liegen im allgemeinen etwas höher als die der vorangegangenen Trennungen mit NTE. Sie sind in der folgenden Tabelle 20 den höchsten Anreicherungen der vorhergehenden Versuchsreihe gegenübergestellt.

T a b e l l e 20

El.-mit.	p_H	Ho M-%	Dy M-%	Y M-%	Tb M-%	Gd M-%	Sm M-%
ADTE	8	8	66	98,9	10	77	7
ADTE	9	6	61	98,7	9	44	2,2
NTE	/	5	72,5	91,5	6	19	32

Nach vorstehender Tabelle ist die Trennwirkung der ADTE etwas besser als die der NTE. So konnte hier wenigstens hochprozentiges Y_2O_3 gewonnen werden. Bei p_H 8 betrug die Menge des gewonnenen Yttriums >98% 7,4 g, das sind 15,2% des Ansatzes, bei p_H 9 dagegen 8,8 g, das sind 19,2% des Ansatzes. Bei den Trennungen mit NTE jedoch konnten keine auch nur annähernd reine Erden gewonnen werden.

Wie die Elutionsübersichten im Vergleich zu NTE zeigen, ist die Elutionsrate bei Anwendung von ADTE noch stärker p_H -abhängig. Die durchschnittlich eluierte Erdenmenge betrug so bei p_H 8 etwa 7,0 g/l, bei p_H 9 dagegen etwa 8,5 g/l. Der p_H -Verlauf ist nicht ganz so regelmäßig wie bei Trennungen mit NTE.

Wegen der schon hier sehr störend auftretenden Niederschläge in der Säule, die zum Teil zu Krustenbildungen am Säulenkopf der Sekundärsäule führten, und der zu erwartenden noch geringeren Durchsätze wurde auf weitere Trennungen bei niedrigeren p_H -Werten verzichtet. Da bei Anwendung höherer p_H -Bereiche neben ungewöhnlich vielen Mischfraktionen vollkommen unregelmäßige Elutionsraten auftraten, erscheint uns für praktische Trennzwecke nur der kleine p_H -Bereich zwischen p_H 8 und p_H 9 geeignet. Wie aus der Gegenüberstellung der Anreicherungs-spitzen hervorgeht, sind dabei zur Erzielung höherer Trennwirkungen in dieser Elementgruppe p_H -Werte um 8 geeigneter als höhere.

Interessant ist in diesem Gebiet die Verschiebung der Elutionsfolge des Yttriums: während bei Trennungen mit NTE das Y durchweg nach dem Tb eluiert wird, verschiebt es sich bei Trennungen mit ADTE, so daß es schließlich zwischen Dy und Tb von der Säule verdrängt wird. Das überwiegend vorhandene Y bricht in diesem Falle verhältnismäßig rasch durch. Eine Folge davon sind die im Vergleich zur Anwendung von NTE kleineren Anreicherungen von Dy. Wenn auch die Anreicherungs-spitzen des Tb und Gd gegenüber Trennungen mit NTE wegen der veränderten Elutionsfolge ungleich viel höher liegen, ist eine Verwendung von ADTE zur Trennung von Ytterterdgemischen aus Gadolinit, welche also große Mengen Y enthalten, der von NTE keineswegs vorzuziehen. Die Anreicherungen und Ausbeuten der wertvolleren Yttererden würden dadurch stark herabgesetzt.

I. I. Versuche mit dem Erdengemisch Gd-Y-Sm (Gd-Ecke, rechts).

a.) Allgemeine Versuchsdaten.

Säulen: 2,4 cm Durchmesser, 130 cm Länge;
Filterbett 116 cm je Säule.

Austauscher: Lewatit S 100; 0,2 - 0,6 mm Korngröße.

Beladung: Säule I : 1%-ige Lösung eines Oxidgemisches folgender Zusammensetzung:
Y : 89 %
Gd: 7 %
Sm: 4 %
Säule II: Cu^{++} als 2%-ige Lösung von $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Elutionslösung: Nitrilotriessigsäure (Trilon AO als 2%-ige Lösung).

Fließgeschwindigkeiten $2/3 \text{ cm pro cm}^2$ Säulenquerschnitt und ml

Fraktionen: 1000 cm^3 .

b.) Versuche und Ergebnisse:

Es wurden wiederum fünf Trennungen bei pH 4, 5, 6, 7 und 8 durchgeführt. Der jeweilige Elutionsverlauf sowie einige Bedingungen sind aus der folgenden Tabelle 21 und den Abbildungen 27 - 31 ersichtlich.

T a b e l l e 21

Vers. Nr.	pH	Menge (g)	Dbr.-Vol. D (ccm)	Zahl d. Frkt.	pH d. Eluat.
I	4	62,2	6700	20	3,0
II	5	66,5	6000	17	3,5
III	6	64,6	5750	14	3,8
IV	7	65,8	5600	13	4,0
V	8	66,5	5500	13	4,2

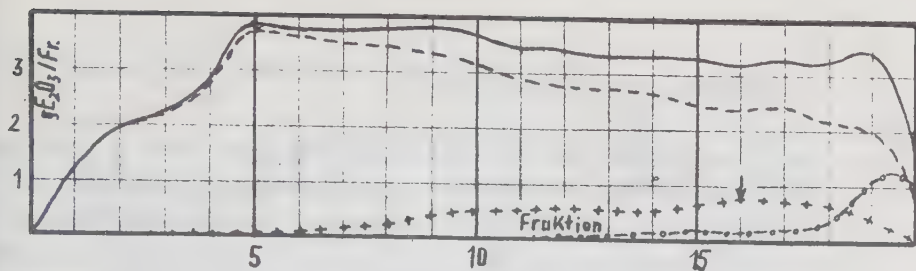


Abb. 27: p_H 4

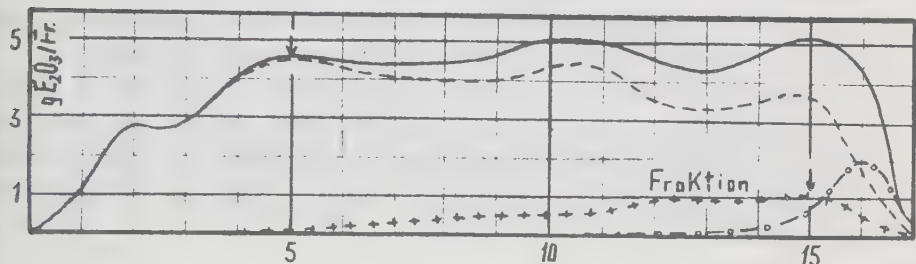


Abb. 28: p_H 5

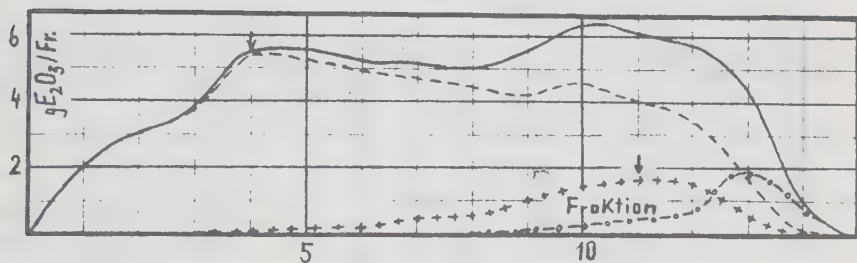


Abb. 29: p_H 6

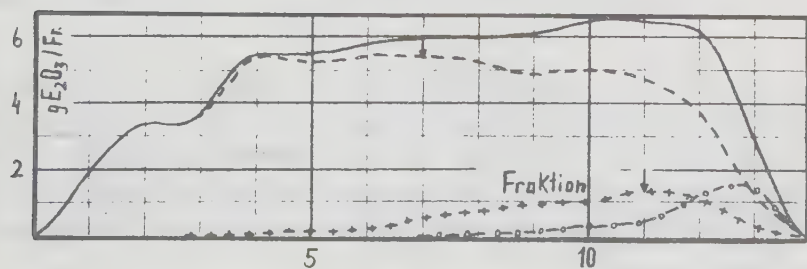


Abb. 30: p_H 7

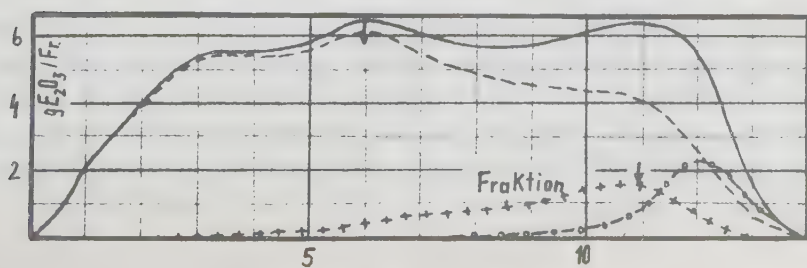


Abb. 31: p_H 8

— SE
--- y
+++ bd
—o— sm

c.) Diskussion der Ergebnisse.

1. Der Trenneffekt: Um die einzelnen Versuche miteinander vergleichen zu können, werden die Anreicherungs-spitzen der im Ausgangsgemisch enthaltenen Komponenten gegenübergestellt (Tabelle 22). Auch hier zeigen die Maxima und Minima keinen ganz einheitlichen Verlauf. Während durch den außerordentlich hohen Gehalt des Ausgangsmaterials an Yttrium (89 %) dessen Spitzenanreicherung in allen Versuchen etwa die gleiche ist, sie schwankt nur um 0,2 %, unterscheidet sich die Gd-Spitze vom Tiefstwert um 6 %, die des Sm gar um 47 %. Wegen der sehr oft kleinen Erdengehalte in den Schwanzfraktionen ist das Sm wie bei der vorhergehenden Reihe für einen Vergleich nur schlecht geeignet.

T a b e l l e 22

pH des Eluant.	Y M-%	Gd M-%	Sm M-%
4	99,6	16	42
5	99,8	14	78
6	99,7	<u>20</u>	<u>80</u>
7	<u>99,8</u>	14	39
8	99,8	17	54

T a b e l l e 23

pH des Eluant.	T _Y	T _{Gd}	T _{Sm}
4	0,538	1,53	5,52
5	0,618	1,42	7,34
6	<u>0,711</u>	<u>1,98</u>	<u>8,36</u>
7	0,601	1,36	5,40
8	0,680	1,63	7,63

Hingegen zeigen die in Tabelle 23 aufgeführten Trennzahlen eindeutige Maxima bei p_H 6. Da, wie aus untenstehender Betrachtung hervorgeht, die absolut gewonnene Menge des Yttriums bei p_H 6 ebenfalls am größten ist, erscheint uns dieser p_H -Wert für die Trennung insbesondere der Gd-Ecke am geeignetsten.

2. Die Menge des gewonnenen Yttriums (99%): Da die Anreicherung des Y infolge seines großen Überschusses in der Ausgangssubstanz bei allen Versuchen praktisch gleich groß ist, stellt sie nur bedingt ein Maß für den Trenneffekt dar. Als Vergleichsgröße kann hingegen die absolut gewonnene Menge an

Yttrium (>99%) betrachtet werden:

T a b e l l e 24

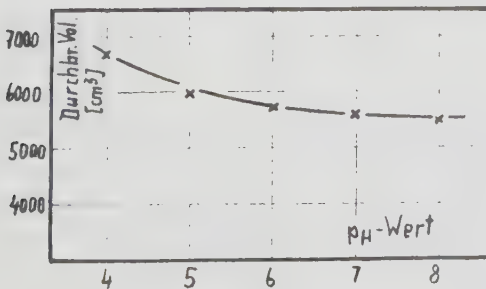
pH	4	5	6	7	8
g Y (99%)	8,1	10,5	14,6	8,9	12,5
d.s. % d. Ausgangs- substanz	13,1	15,8	22,6	13,5	18,8

Aus vorstehender Tabelle ist ersichtlich, daß das Maximum des erhaltenen Yttriums ebenfalls bei einem p_H von 6 liegt. Für die Abtrennung von Y stellt dieser somit den geeignetsten Wert dar.

3. Durchbruchsvolumina: Wie bei den vorangegangenen Trennungen nehmen auch hier mit wachsendem p_H die Durchbruchsvolumina des Cu laufend ab (vgl. S. 48, Tab. 16, Abb. 23).

T a b e l l e 25

pH	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0
D (cm ³)	6700	6000	5750	5600	5500



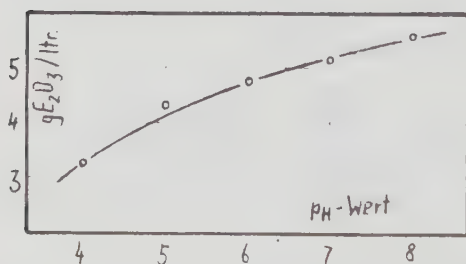
A b b. 32

Abhängigkeit des Durchbruchsvolumens von Cu vom p_H des Eluanten.

4. Die durchschnittlich eluierte Erdenmenge: Mit wachsendem p_H der Elutionslösung nehmen die Durchbruchvolumina der Seltenen Erden, das heißt die jeweiligen Mengen der zu ihrer Elution nötigen Komplexonlösung, stark ab, die Zahl der Fraktionen vermindert sich (vgl. Tab. 17, S. 49). Damit erhöhen sich die Grammengen der pro Liter eluierten Erden beträchtlich (Tab. 26, Abb. 33).

T a b e l l e 26

p_H d. El-mittels	ges. Erdenmenge (g)	Durchbr. Vol. D (ccm)	el. Erden (g/l)
4,0	62,2	19000	3,28
5,0	66,5	15300	4,34
6,0	64,6	13700	4,72
7,0	65,8	12800	5,14
8,0	66,5	11900	5,58



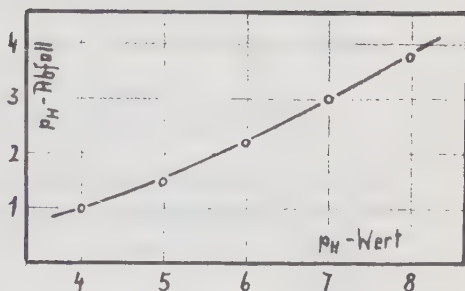
A b b. 33

Eluierte Erdenmengen bei verschiedenen p_H -Werten.

5. Der p_H -Verlauf: Der durchschnittliche p_H -Wert während der Elution unterscheidet sich beträchtlich vom p_H des Elutionsmittels. Abgesehen von den Kopf- und Schwanzfraktionen der Trennung wird er stets niedriger gemessen. Die relativ hohen p_H -Differenzen befinden sich mit den in Tabelle 18 aufgeführten Werten in guter Übereinstimmung.

T a b e l l e 27

pH	pH d. Eluates	pH-Abfall
4	3,0	1,0
5	3,5	1,5
6	3,8	2,2
7	4,0	3,0
8	4,2	3,8



In Abb. 34 ist der Verlauf des p_H -Abfalles in Abhängigkeit vom p_H des Elutionsmittels dargestellt.

A b b. 34

IV. Vergleichende Trennungen mit ADTE.

Zum Vergleich der Trennwirkung von ADTE mit der von NTE wurde ein ganz ähnliches Gemisch wie bei der vorhergehenden Reihe benutzt. Dazu und zur Festlegung der Elutionsfolge sowohl auch aus praktischen, oben erwähnten Gründen wurden die Trennungen im p_H -Bereich 8 bis 9 ausgeführt.

a.) Allgemeine Versuchsdaten.

Säulen: 2,4 cm Durchmesser, 130 cm Länge;
Filterbett 116 cm je Säule.

Austauscher: Lewatit S 100; 0,6 - 0,2 mm Korngröße.

Beladung: Säule I : 1%-ige Lösung eines Oxidgemisches von Y-Gd-Sm folgender Zusammensetzung:
Y : 87,0 %
Gd : 7,6 %
Sm : 5,4 %.

Säule II: Cu^{++} als $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (0,5%-ig bez. auf Cu).

Elutionslösung: ADTE (Trilon BS als 2%-ige Lösung).

Fließgeschwindigkeit: $2/3$ cm pro cm^2 Säulenquerschnitt und min.

pH der Elutionslösung: 8,0 und 9,0.

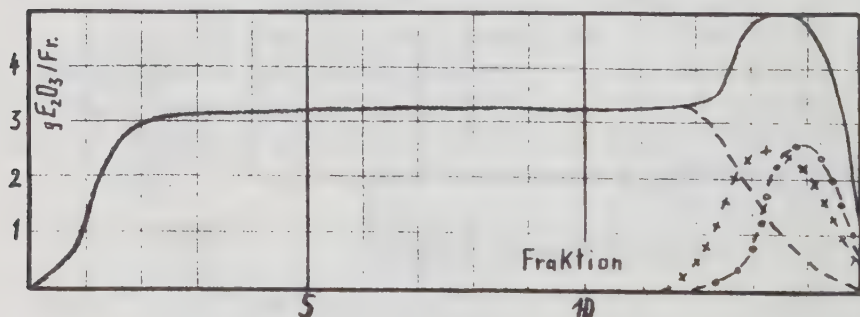
Fraktionen: 500 cm³.

b.) Versuche und Ergebnisse.

Es wurden zwei Trennungen bei einem p_H der Elutionslösung von 8 und 9 durchgeführt. Einige Ergebnisse sowie die Elutionsverläufe gehen aus Tabelle 28 und den Abbildungen 35 und 36 hervor.

T a b e l l e 28

Vers. Nr.	p _H	Menge (g)	Dbr.-Vol. D (ccm)	Zahl d. Frkt.	pH d. Eluates
I	8	47,4	6450	15	2,2
II	9	47,3	5900	13	2,1

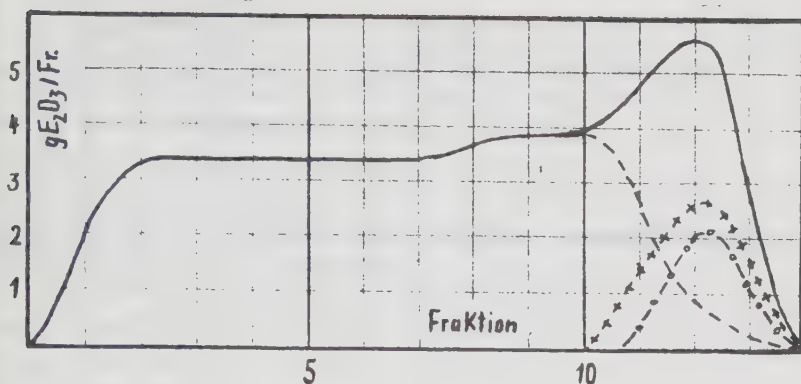


A b b. 35

Elutionsverlauf mit Trilon BS von p_H 8,0

c.) Diskussion der Ergebnisse.

Die Anreicherungsspitzen liegen bei dieser Trennreihe - von Sm wiederum abgesehen - viel höher als bei Anwendung von NTE. Sie sind in Tabelle 29 den höchsten Anreicherungen der vorangehenden Reihe gegenübergestellt.



A b b. 36

Elutionsverlauf mit Trilon BS von p_H 9,0

T a b e l l e 29

El.-mit.	p_H	Y M-%	Gd M-%	Sm M-%
ADTE	8	100	41	60,5
ADTE	9	100	51	38
NTE	/	99,8	20	80

Durch die Verschiebung der Elutionsfolge des Yttriums in das Gebiet der leichteren Yttererden treten die Elutionsmaxima von Y und Gd weiter auseinander als bei Trennungen mit NTE. Die Folge davon ist, daß das Y in unvergleichbar höherem Maße in reiner Form gewonnen werden kann. Während bei den Trennungen mit NTE nur knapp 15 g Y_2O_3 ($> 99\%$), das sind etwa 23% des Ausgangsgemisches erhalten wurden, fielen mit ADTE bei p_H 8 ca. 33 g Y_2O_3 oder 70% des Ansatzes bzw. 85% des vorhandenen Y, bei p_H 9 gar 34 g, das sind 72% des Ansatzes oder 90% des vorhandenen Yttriums, an. Die meisten Y-Fractionen dieser Trennungen waren praktisch frei von anderen Erden. Da

die größte Menge des Y in den ersten Fraktionen eluiert wird findet bei Fraktion 13 bzw. 11 ein sprunghafter Anstieg der Elutionskurven statt. Hier ist demnach fast das gesamte Y von der Säule verdrängt, während die schwereren Lanthaniden erst durchbrechen. Die Elutionsrate wird dadurch um etwa 50% erhöht. Abschließend kann gesagt werden, daß bei der Trennung der Triade Y-Gd-Sm, welche also frei von anderen Yttererden ist, ADTE ungleich höhere Effekte zeigt als NTE. ADTE ist daher deshalb vorzuziehen. Zur Erzielung guter Trennwirkungen wird die Anwendung von etwa p_H 9 vorgeschlagen.

V. Diskussion.

Im allgemeinen ist der bei Ionenaustauschprozessen erzielbare Trenneffekt umso größer, je ausgeprägter die Elutionsspitzen der im Ausgangsgemisch enthaltenen Komponenten sind und je weiter voneinander entfernt sie auftreten. Im Idealfall sollten zwei Stoffe derart von einer Austauschkolonne eluiert werden, daß das Elutionsband des einen unmittelbar an das andere grenzt ohne daß Überlappungen und Vermischungen beider Zonen stattfinden. Solche Trennungen sind jedoch nur möglich, wenn sich das betreffende System unter Gleichgewichts-Bedingungen befindet. Zu diesen gehören neben kleiner Teilchengröße des Austauschers vor allem geringe Beladungsmengen, hohe Verdünnung der angewandten Lösungen, niedrige Fließgeschwindigkeiten, sorgfältig abgestimmte p_H -Bereiche und andere.

Die in der Praxis vorgenommenen Trennungen laufen jedoch durchweg unter Nichtgleichgewichts-Bedingungen ab. Nur so können sich Trenneffekt und Arbeitsaufwand in einigermaßen gangbaren Grenzen bewegen. Bedingungen zu finden, unter denen sich der Trenneffekt als optimal erweist, ist demnach in jedem Falle vorteilhaft.

In vorliegender Arbeit wurden die wichtigsten, bei der Trennung Seltener Erden an Ionenaustauschern zu berücksichtigen-

den Größen hinsichtlich ihres Einflusses auf den Trenneffekt untersucht. In Reihenversuchen wurde die betreffende interessierende Größe jeweils verändert, während alle anderen konstant gehalten wurden.

1.) Die Abhängigkeit des Trenneffektes vom Beladungszustand der Säulen; ihre Minimallänge:

Bei früheren Versuchen wurde jeweils nur das obere Ende einer Austauschersäule mit Seltenen Erden beladen. F. H. S p e d l i n g ⁶¹⁾ steigerte als erster die Beladung der Säulen bis zur Erreichung der Sättigungskapazität des Austauschers. Durch Einführung einer anschließenden zweiten Trennsäule, deren Austauscher mit CuSO_4 beladen war, konnte er Trenneffekte erzielen, welche einem Vergleich mit früher erhaltenen Ergebnissen ohne weiteres standhielten. Bei gleichen Säulendimensionen war somit die Beladung auf das 10- bis 20-fache gesteigert worden. Mit Hilfe unserer ersten Versuchsreihe sollte festgestellt werden, ob sich der Trenneffekt für das Gebiet der Yttererden durch eine Teilbeladung der Säule im günstigen Sinne beeinflussen läßt oder nicht. Wir fanden, daß sich eine Beladung der Primärsäule bis zur Hälfte ihrer Sättigungskapazität als sehr vorteilhaft erwies. So lagen Anreicherungsmaxima und Trennzahlen der einzelnen Komponenten durchweg höher als bei Sättigungsbeladung. Bei allen nachfolgenden Versuchen, welche unter der Bedingung der Halbbeladung ausgeführt wurden, konnten ebenfalls zufriedenstellende Trennergebnisse erzielt werden. Nach unseren Erfahrungen ist demnach bei künftigen Trennungen im Gebiet der Yttererden die Teilbeladung der Säulen unbedingt vorzuziehen.

Durch den Elutionsprozess findet wegen der verschiedenen Komplexstabilitäten der einzelnen Glieder und der Verschiedenheit ihrer Austauscheraffinitäten eine Trennung derselben innerhalb der Austauschersäulen statt. Es kommt, wie bereits erwähnt, im Idealfall dazu, daß der jeweilige Anfang eines Elutionsbandes scharf an das Ende des vorhergehenden grenzt. Bei der Elution der zunächst auf der Säule festgehaltenen Erden durch einen Komplexbildner von bestimmten p_H wird neben einer gewissen Ord-

ung der Glieder das vorerst gedrungene Erdenband gespreizt, bis seine Länge einen bestimmten Gleichgewichtswert erreicht hat. Von diesem Punkte an wandern Anfang und Ende des Bandes mit der gleichen Geschwindigkeit durch die Kolonne. Innerhalb des Bandes befinden sich die einzelnen Erden wiederum in Bändern, deren Längen sich streng nach der Konzentration der Komponenten richten. Es ist offensichtlich, daß die Trennsäule eine gewisse Mindestlänge besitzen muß, um scharf entwickelte und voll ausgebildete Elutionsbänder zu gewährleisten. Eine Reduzierung der Beladungsmenge kommt aber praktisch einer Verlängerung der Austauschersäulen gleich. Je länger im allgemeinen eine Ionenaustauschkolonne ist, umso günstiger wird das Trennverhältnis der zu trennenden Komponenten. Als Faustregel galt bisher, daß im Zwei-Säulen-Verfahren das Verhältnis Primärsäule zu Sekundärsäule 1 : 1 zu wählen ist. Wie wir innerhalb unserer Versuchsreihe zeigen konnten, wächst jedoch der Effekt mit der Länge der Säulen bzw. beim Übergang zu kleineren Beladungsmengen. Offenbar genügt also die Anwendung von nur einer Sekundärsäule im Cu-Stadium nicht, um voll entwickelte Elutionsbänder zu erzeugen. Hingegen war bei Halbbeladung die nachfolgende Säulenlänge für eine gute Trennung voll genügend. Selbstverständlich zeigen sich unsere Elutionsbänder mehr oder weniger überlappt und verwischt, da wir ja unter Nichtgleichgewichtsbedingungen arbeiteten. Bei Einhaltung optimaler Verhältnisse und unter genauester Kontrolle jedoch kann man die Bänder einigermaßen scharf erhalten und in einigen Fällen sogar quantitativ berechnen⁴³⁾. Bei Einführung noch kleinerer Beladungsmengen wurde von uns keine Steigerung des Trenneffektes erwartet. Wie nämlich F. H. S p e d d i n g³⁴⁾ zeigen konnte, bewirkt eine weitere Verlängerung der Kolonne über ein Mindestmaß hinaus keine weitere Trennung der Elutionsbänder, da ja die jeweiligen Erden des einen Bandes gemäß Austauschreaktion II (Gl. 8) diejenigen des voranlaufenden ersetzen. Die Richtigkeit dieser Behauptung konnte an unserem Institut ebenfalls experimentell veranschaulicht werden (W. N o d d a c k und W. K o r n e l i⁷⁷⁾).

2.) Über den Einfluß der Konzentration des Elutionsmittels auf den Trenneffekt:

An Hand von Versuchen mit Ytterterdgemischen sollte der Einfluß der Konzentration des Elutionsmittels auf eine Trennung Seltener Erden untersucht werden. Wie wir zeigen konnten, erweist sich der Trenneffekt bis zu einer Konzentration des Komplexbildners von etwa 0,04 m im wesentlichen unabhängig von der Eluantkonzentration. Wird dieselbe hingegen überschritten, so findet ein merklicher Abfall von Anreicherungsspitzen und Trennzahlen statt. Für eine gute Trennung werden demnach möglichst niedrige Konzentrationen in der Elutionslösung verlangt. Unterhalb bestimmter Konzentrationen nämlich werden die Verteilungskoeffizienten und dadurch die Trennbarkeiten durch einen Wechsel in der Konzentration nicht merklich verändert (s. Kap. V/4a). Bei höherer Konzentration dagegen werden die Verteilungskoeffizienten der einzelnen Komponenten erheblich erniedrigt. Die Folge dieser Erscheinung ist eine nur mangelhafte "Fraktionierung", d. h. ein nur unvollkommener Ablauf der wichtigen Austauschreaktion



E' : Erdenion geringer Komplexstabilität und hoher Austauschaffinität.

E : Erdenion großer Komplexstabilität und geringer Austauschaffinität.

Mit wachsender Konzentration des Komplexbildners steigt die Konzentration der Komplexionen $E'{}_2X_3^{---}$. Die Erdenionen (E') geringerer Komplexstabilität werden gemäß oben formulierter Austauschreaktion beim Durchlaufen der Säule allmählich gegen Erdenionen (E) höherer Komplexstabilität ausgetauscht. Da sich das System zudem mit der Erhöhung der Konzentration von Komplexionen immer weiter von einem möglichen Gleichgewichtszustand entfernt, werden die Zonen, in denen sich diese Austauschreaktionen abspielen, mehr und mehr verbreitert, wodurch der Überlappingsgrad steigt. Bei geringerer Konzentration des Elutionsmittels dagegen grenzen sich die Erdenzonen gegenein-

ander schärfer ab, da nun durch die relativ kleinere Konzentration von Komplexionen $E'_2X_3^{---}$ dieselben unmittelbar gegen $E_2X_3^{---}$ ausgetauscht werden. Ein höherer Trenneffekt ist die Folge. Als günstigster Bereich innerhalb unserer Versuchsreihe wurde eine Konzentration von 0,03 bis 0,04 m Nitritoltriazetat ermittelt. Für halbertechnische Zwecke empfehlen wir deshalb die Anwendung 2%-iger Lösungen von "Trilon AO".

3.) Die Abhängigkeit des Trenneffektes von der Fließgeschwindigkeit der Elutionslösung:

Neben dem p_H -Wert der Elutionslösung ist ihre Durchflußgeschwindigkeit durch die Säulen einer der wichtigsten, den Trenneffekt bestimmenden Faktoren. Sie muß sich in ganz bestimmten Grenzen bewegen, um den Erfolg einer Trennung von vornherein sicherzustellen. Beim Übergang zu höheren Geschwindigkeiten von $1/3$ über $2/3$, $4/3$ bis $6/3$ cm pro cm² und min findet eine zum Teil erhebliche Verbreiterung der Elutionskurven statt. Die Reaktionszonen, in denen sich die Austauschreaktionen I, II und III (Gl. 7 - 9) abspielen, überlagern sich derart, daß es schließlich - allerdings erst bei sehr hohen Geschwindigkeiten - durch zunehmende Verbreiterung der Erdenbänder zu keinen ausgeprägten Elutionsmaxima mehr kommt. Bei zu großer Fließgeschwindigkeit entfernt man sich zudem immer mehr von möglichen Gleichgewichtsbedingungen. Damit wird die Zeit für eine Diffusion der gelösten Teilchen durch einen am Austauscherkorn anhaftenden Flüssigkeitsfilm an das Harz und wieder heraus (Filmdiffusion) zu kurz. Die Zahl der Austauschreaktionen wird somit stark herabgesetzt. Ein solches Rinnen der gelösten Teilchen im Harzbett ("channelling") macht sich bei großen Fließgeschwindigkeiten sehr bemerkbar.

Nach Vorstehendem könnte man annehmen, daß sich sehr niedrige Fließgeschwindigkeiten vorteilhaft auf den Trenneffekt auswirken sollten. Man muß jedoch berücksichtigen, daß das Verhältnis der Fließgeschwindigkeit zur Wanderungsgeschwindigkeit entscheidend für den Trennerfolg ist. Beim Übergang zu kleineren Durchflußgeschwindigkeiten verwischen sich des-

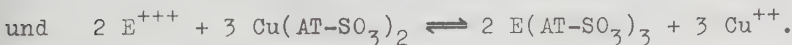
halb infolge Longitudinaldiffusion die scharfen Grenzen der Banden. Weiterhin wird die Gefahr einer Rückdiffusion - allerdings erst bei extrem kleinen Fließgeschwindigkeiten - zunehmend größer.

Die Richtigkeit vorstehender Überlegungen konnte an Hand der von uns durchgeführten Trennversuche bei verschiedenen Durchflußgeschwindigkeiten bestätigt werden. Als optimale Fließgeschwindigkeit erwies sich eine solche von $2/3$ cm pro cm^2 Säulenquerschnitt und min., bei welcher sämtliche Komponenten ausgeprägte Anreicherungsmaxima zeigten. Bei höheren und niedrigeren Durchflußgeschwindigkeiten dagegen sanken Anreicherungs spitzen und Trennzahlen eindeutig ab.

4.) Über die Abhängigkeit des Trenneffektes vom pH der Elutionslösung:

a.) Der Einfluß des pH-Wertes und der Konzentration auf den Verteilungskoeffizienten; die durchschnittlich eluierte Erdenmenge und die Durchbruchsvolumina.

Betrachten wir zunächst die bei unseren Trennungen gültigen homogenen und heterogenen Gleichgewichte, welche sich zwischen wäßriger Lösung und der Cu-beladenen Harzphase einstellen. Die wichtigsten Prozesse der Erdentrennung sind dabei einmal Bildung und Zerfall der betreffenden Erdenkomplexe sowie Ad- und Desorptionen der Erden am Austauscher:



Beide Vorgänge sind Teilreaktionen der wichtigen Austauschreaktion



Die entsprechenden Massenwirkungskonstanten dieser Reaktionen stellen die Komplexzerfalls- bzw. Affinitätskonstante dar:

$$K_Z = \frac{[E^{+++}]^2 [X^{---}]^3}{[E_2X_3^{---}]}$$

$$K_{Af(E-Cu)} = \frac{[E(AT-SO_3)_3]^2 [Cu^{++}]^3}{[E^{+++}]^2 [Cu(AT-SO_3)_2]^3}$$

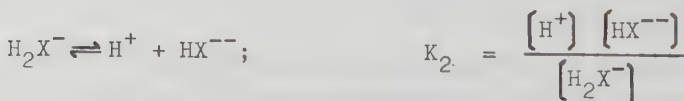
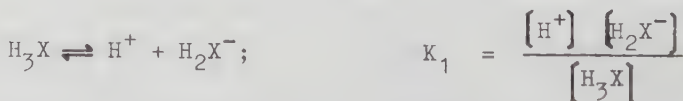
Die durch Zerfall der Erdenkomplexe entstehenden "freien Erdenionen" (E^{+++}) werden vom Austauscher gebunden. In beiden vorstehenden Ausdrücken kann (E^{+++}) deshalb eliminiert und gleichgesetzt werden:

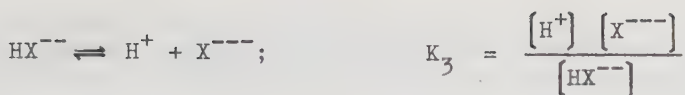
$$K_Z \frac{[E_2X_3^{---}]}{[X^{---}]^3} = \frac{[E(AT-SO_3)_3]^2 [Cu^{++}]^3}{K_{Af(E-Cu)} [Cu(AT-SO_3)_2]^3}$$

Durch Umformung erhalten wir daraus eine Gleichung, deren linke Seite den Verteilungskoeffizienten, das Verhältnis der Erden am Austauscher zu den komplexierten Erden in Lösung, darstellt. Er hat eine ähnliche Form wie die für die Zitratelution oder Aminodiessigsäure errechneten üblichen Ausdrücke: (17)

$$\frac{[E(AT-SO_3)_3]^2}{[E_2X_3^{---}]} = K_{Af(E-Cu)} \cdot K_Z \cdot \left[\frac{[Cu(AT-SO_3)_2]^3}{[Cu^{++}]} \right] \cdot \frac{1}{[X^{---}]^3} = K_V$$

Da in dem bei unseren Trennungen geltendem p_H -Bereich zwischen 4 und 8 das Komplexon fast vollständig in Form von HX^{--} -Ionen vorliegt ⁵⁶⁾, müssen die Dissoziationsgleichgewichte der NTE in vorstehenden Ausdruck einbezogen werden.





Wir erhalten somit jene Größen, welche die Verteilung der Erden zwischen Harz und Lösung im Gleichgewicht bestimmen:

$$K_V = \frac{K_{\text{Af}}(\text{E-Cu}) \cdot K_Z}{K_3^3} \cdot \left[\frac{[\text{Cu}(\text{AT-SO}_3)_2]}{[\text{Cu}^{++}]} \right]^3 \cdot \frac{[\text{H}^+]^3}{[\text{HX}^{--}]^3} \quad (18)$$

- $[\text{E}(\text{AT-SO}_3)_3]$: Erdenkonzentration in der Harzphase.
- $[\text{E}_2\text{X}_3^{--}]$: Erdenkonzentration in Lösung (Totalkonzentration der Erden minus Konzentration der "freien Erdenionen" (für starke Komplexbildung zu vernachlässigen)).
- $[\text{Cu}(\text{AT-SO}_3)_2]$: Zahl der Mole Cu-beladenen Austauschers.
- $[\text{Cu}^{++}]$: Konzentration des ausgetauschten Cu in Lösung.
- $[\text{HX}^{--}]$: Konzentration des komplexchemisch wirksamen Ionenanteils der Nitrilotriessigsäure.

In der Praxis der Kolonnentrennung befindet man sich weit von einem Gleichgewichtszustand in den Säulen entfernt. Konzentrationen und Fließgeschwindigkeiten müssen höher festgelegt werden, um eine Säulentrennung wirtschaftlich zu gestalten. Die oben errechneten Ausdrücke stellen deshalb lediglich Grenzwerte dar. Sie werden infolge des dauernden Fließens der Lösung durch das Filterbett, wodurch die Verhältnisse in jedem Augenblick wechseln, ihrer zahlenmäßigen Größe nach verändert. Dennoch gestatten sie, den Einfluß der in ihnen enthaltenen Faktoren auf die Verteilung der Seltenen Erden zu verdeutlichen und abzuschätzen.

Da der mittlere kubische Ausdruck in Gl. (18) nur durch die Kapazität des Austauschers bedingt ist und somit als einigermaßen konstant angesehen werden kann, ist der Koeffizient K_V lediglich vom p_{H} -Wert der Elutionslösung sowie von der Konzentration der komplexchemisch wirksamen Ionen HX^{--} abhängig, nicht aber von der Konzentration der Seltenen Erden. Unter der Annahme, daß die Konzentration der HX^{--} -Ionen sich im p_{H} -

Bereich zwischen 4 und 8 durch eine geringe p_H -Änderung nur wenig beeinflussen läßt und sie auch infolge des Überschusses an HX^{--} -Ionen als konstant betrachtet werden kann, ergibt sich der außerordentlich große Einfluß der H^+ -Konzentration auf K_V . Mit wachsendem p_H nimmt die Größe des Verteilungskoeffizienten dabei rasch ab. Die Folge davon ist eine auffallende Erhöhung der Erdenkonzentration in den einzelnen Fraktionen, die Elutionsrate nimmt zu. Die in unserer Versuchsreihe über die p_H -Abhängigkeit erhaltenen Ergebnisse befinden sich damit in guter Übereinstimmung (Tab. 17, 26; Abb. 24 und 33).

Mit dem Anstieg der Elutionsrate ist zwangsläufig eine Verminderung der entsprechenden Durchbruchsvolumina D verbunden. Wir verstehen darunter das Volumen an Komplexonlösung, welches zur vollständigen Elution eines Stoffes - in unserem Falle also des Kupfers oder der Erden - von Anfang bis Ende nötig ist. Durch Betrachtung solcher Durchbruchsvolumina läßt sich der p_H -Effekt ebenfalls gut veranschaulichen. Rein visuell ist bei unseren Kolonnentrennungen der Übertritt des Cu-Harzes in das nachfolgende Erden- bzw. Na-Harz gut zu verfolgen. Das Durchbruchsvolumen des Kupfers ist somit experimentell wenigstens größenordnungsmäßig bestimmbar. Um jedoch rechnerisch quantitative Aussagen bezüglich seiner Größe machen zu können, müßte man bei bekannter und konstanter Kapazität des Harzes die vom Cu besetzten austauschaktiven Gruppen unter Einbeziehung der verschiedenen Wertigkeiten durch die Anzahl der nachfolgenden Erden- und Na-Ionen teilen, welche pro Liter die Säule durchlaufen. Bei den von uns vorgegebenen Bedingungen (technischer Austauscher, technisches Komplexon mit 50% anorganischen Salzen zur Stabilisierung) erscheint aber eine quantitative Berechnung der Durchbruchsvolumina höchst zweifelhaft. Wir verzichteten deshalb in vorliegender Arbeit auf eine Angabe solcher Werte und begnügten uns mit lediglich angenäherten.

b.) Der Einfluß des pH-Wertes auf den Trennfaktor;
die Wirkung einer pH-Änderung.

Wie in Kapitel III/4c, S. 18, bereits ausführlich behandelt, sind die unterschiedlichen Stabilitäten der einzelnen Selten-erden-Komplexe sowie die Verschiedenheit der Affinitäten zum Austausch von größtem Einfluss auf den Trenneffekt überhaupt. Die beiden Größen ergänzen sich derart, daß mit fallender Affinität innerhalb der Erdenreihe die Stabilität der Komplexe in noch größerem Maße steigt. Da diese Größen in Gleichung (18) beide eingehen, ist damit eine erhebliche Differenzierung der Verteilungskoeffizienten der einzelnen Erden gegeben. Als Maß für die Trennbarkeit zweier Erden wurde der sogenannte "Trennfaktor α " definiert. Er stellt das Verhältnis der Verteilungskoeffizienten beider Erden bei gleichen vorgegebenen Bedingungen dar:

$$\alpha = \frac{K_V(E_1)}{K_V(E_2)} = \frac{K_{Af}(E_1-Cu)}{K_{Af}(E_2-Cu)} \cdot \frac{K_Z(E_1)}{K_Z(E_2)} = \frac{K_{Af}(E_1-Cu)}{K_{Af}(E_2-Cu)} \cdot \frac{K_{E_2X_3(2)}}{K_{E_2X_3(1)}} \quad (19)$$

In diese Gleichung gehen lediglich die Affinitäts- und Zerfallskonstanten bzw. Komplexstabilitäten ein. Solange also beide Erden den gleichen Komplex bilden, ist ihre relative Trennbarkeit **unabhängig** von der Konzentration des Komplexons, vom p_H der Elutionslösung und der Austauschkapazität. Zahlenmäßig verändert sich der Quotient von Erdenpaar zu Erdenpaar. Seine Größe gilt als Maß für die Schwierigkeit, mit der man ein bestimmtes Erdenpaar trennen kann.

Mit einer Änderung des p_H -Wertes der Komplexonlösung ist eine zwangsläufige Änderung der Größe des jeweiligen Verteilungskoeffizienten verbunden. Hält man deshalb bei der Trennung zweier Erden den p_H nicht konstant, sondern verändert ihn während der Elution etwa dann, wenn eine gewisse Menge der einen Erde bereits von der Säule verdrängt ist, so kann man damit zwar formal die Größe des Trennfaktors nicht beeinflussen, da sich der Quotient bei einer p_H -Änderung immer neu einstellt; dennoch hat man dadurch die Möglichkeit, etwa durch Erhöhung des Verteilungs-

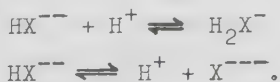
koeffizienten die Elutionsrate soweit zu erniedrigen, daß mit einer relativ geringen Zahl von Mischfraktionen gerechnet werden kann. So erklären sich hinreichend die verhältnismäßig guten Trennergebnisse bei dem von uns angewendeten niedrigsten p_H -Wert 4,0. Umgekehrt wird eine große Erhöhung des p_H den Verteilungskoeffizienten entgegengesetzt beeinflussen. Das Austauschgleichgewicht wird dann zugunsten der komplexierten Erdenionen verschoben, es sinkt die Zahl der Austauschreaktionen und der Trenneffekt wird schlechter. Wie die Wahl eines geeigneten p_H -Wertes die Trennung Seltener Erden weiterhin günstig beeinflussen kann, soll im nächsten Abschnitt erörtert werden.

c.) Der pH-Wert als wichtige, den Trenneffekt bestimmende Größe.

L. H o l l e c k und L. H a r t i n g e r ⁵⁷⁾ stellten fest, daß die Seltenen Erden mit NTE mehrere, vom p_H -Wert abhängige Komplexe bilden. Für Nd z. B. bestehen so bei p_H 2, bei p_H 4, und bei p_H 7 Komplexe verschiedener Struktur. Diese p_H -Werte verschieben sich mit zunehmender Ordnungszahl nach niederen Werten. Obengenannte Autoren schlossen daraus, daß eine gute Trennung zweier Erden dann eintritt, wenn man den p_H der Eluierlösung zwischen die der Stabilitätsbereiche zweier Komplexe legt. Es wird so vornehmlich die Erde mit der größeren Ordnungszahl eluiert, während die andere nur langsam wandert. Es gelang ihnen, am Austauscher Nalcite HCR in der NH_4 -Form ein Ceriterden-Gemisch von etwa 500 mg durch Anwendung von 0,5%-iger NTE bei verschiedenen p_H -Werten unterhalb 4,3 quantitativ zu trennen. Es wurde jeweils bei einem bestimmten p_H nur eine Erde eluiert, während die leichteren Nachbarerden am Austauscher adsorbiert blieben bzw. nur langsam wanderten. Bei entsprechender p_H -Steigerung konnten auch diese vom Austauscher verdrängt und in reiner Form gewonnen werden. L. H o l l e c k und L. H a r t i n g e r ermittelten auf diese Weise p_H -Werte, bei denen gerade der Durchbruch jeder einzelnen Erde erfolgte.

Eine so ausgeführte Trennung besonders der Yttererden ist selbstverständlich in jedem Falle wünschenswert. Es erhebt sich allerdings die Frage, wie sich die Verhältnisse in der Praxis, vor allem im präparativen und technischen Maßstab ergeben. Arbeits- und Zeitaufwand wären viel zu groß, die Durchsätze hingegen viel zu niedrig. Schon zur Trennung von etwa 50 g Ceriterden benötigte man allein ca. 1000 Liter Komplexlösung. Für eine Trennung in großem Maßstab ist demnach ein solches Verfahren, mag seine Erfolgsaussicht auch noch so gut sein, wenig rentabel. Man wird also Verhältnisse aufsuchen müssen, bei denen sich Durchsätze und Trenneffekt in gangbaren Grenzen bewegen. Dies ist aber unzweifelhaft erst bei höheren p_H -Werten der Fall. Es ergibt sich somit die Notwendigkeit, optimale p_H -Bedingungen für eventuell bei höheren p_H -Werten beständige Komplexe zu ermitteln und bei den Ionenaustauschprozessen anzuwenden. Offensichtlich können dabei die Trennungen durch die Überlappung der Stabilitätsbereiche gleicher Komplexe verschiedener Erden sowie die von verschiedenen Komplexstrukturen nicht so ideal sein wie die von L. H o l l e c k aufgeführten. Dennoch ist gerade der p_H des Eluanten für den Erfolg einer Trennung in jedem Erdenbereich von ausschlaggebender Bedeutung.

In Kapitel IV/4 wurden Gemische der Erden Dy-Tb-Gd-Y sowie Gd-Y-Sm am Austauscher Lewatit S 100 bei verschiedenen p_H -Werten der Elutionslösung getrennt. Als solche diente eine 0,04 molare Lösung von Nitrilotriessigsäure, welche bei p_H 4, 5, 6, 7 und 8 zur Komplexierung angewendet wurde. Die Ergebnisse der einzelnen Trennungen wurden in Tabellen und Abbildungen aufgezeigt und auf den Seiten 46 - 50 sowie 56 - 59 diskutiert. Durch den p_H -Wert des Elutionsmittels wird zunächst die Konzentration der wirksamen Ionen HX^{--} bestimmt:



Die wichtige Austauschreaktion



ist somit in hohem Maße p_H -abhängig. Die H^+ -Konzentration steuert dabei die Konzentration an E_2X_3 -Ionen, welche für den Ablauf der weiteren Austauschreaktionen (Gl. 8 und 9) von Wichtigkeit ist. Da sich nun die einzelnen Seltenen Erden in der Stabilität ihrer Komplexe unterscheiden, muß der p_H -Wert der Elution auf dieses oder jenes Erdengebiet abgestimmt werden. W. N o d d a c k und G. O e r t e l ⁷³⁾ konnten die Gleichgewichtskonstanten obiger Austauschreaktion ermitteln und stellten fest, daß diese vom La zum Lu zunehmen. Das bedeutet eine Verschiebung des Gleichgewichtes auf die Seite komplexierter Erden. Da dabei aber die Zahl der Austauschreaktionen sinkt und eine Verschlechterung des Trenneffektes eintritt, sollte man einer solchen Verschiebung durch zunehmende Steigerung der H^+ -Konzentration entgegenwirken. Aus diesem Grunde lassen sich die Yttererden bei niedrigeren, die Ceriterden bei höheren p_H -Werten besser trennen.

Erfahrungsgemäß ist der Trenneffekt gerade im Gebiet der Erden Dy-Tb-Gd-Y-Eu-Sm, welches G. S c h w a r z e n b a c h als "Gadolinium-Ecke" bezeichnet, äußerst gering. Da die Affinitätsunterschiede dieser Erden zum Austauscher denen der übrigen Seltenen Erden entsprechen, ist diese Erscheinung zweifellos in den hier sehr geringen Unterschieden der Komplexstabilitäten zu suchen. Durch Messung der Komplexstabilitäten dieser Erden mit NTE durch W. N o d d a c k und G. O e r t e l ⁷³⁾ sowie der Komplexe mit ADTE durch F. H. S p e d d i n g u. G. S c h w a r z e n b a c h ⁷⁶⁾ ist dieser Effekt eindeutig bestätigt worden. Während danach die größte Änderung der Komplexstabilität zwischen La und Ce stattfindet - dieser Befund ist mit der relativ großen Änderung des Ionenradius hinreichend erklärbar -, vergrößern sich die Komplexstabilitäten im Gebiet Sm-Y-Eu-Gd nur sehr wenig. Bei der graphischen Darstellung der $\log K$ -Werte gegen die Ordnungszahlen verflacht die Kurve vom La ausgehend deshalb zunehmend, um beim Gd einen beinahe waagrecht Verlauf anzunehmen. Dieser Befund hängt offenbar mit der Elektronenkonfiguration der Elemente in diesem Gebiet (Halbbesetzung des 4f-Niveaus) zusammen. Vom Gd an steigt die Kurve wieder stetig. Während W. N o d d a c k und G. O e r t e l diesen Effekt also mit der allgemeinen Sonderstellung

les Gd und seiner Nachbarerden in Zusammenhang brachten, deutete F. H. S p e d d i n g ihn für ADTE als "sterische Hinderung". Dabei sollten sich bei einem bestimmten kritischen Punkt nicht mehr vier COOH-Gruppen um das Zentralion gruppieren sondern nur noch drei. An dieser Stelle (beim Gd) findet sich dann auch der Knick in der Kurve.

Auf Grund seines Ionenradius sollte man annehmen, daß sich ebenso wie seine Austauscheraffinität auch die Komplexstabilität des Yttriums zwischen die der Erden Dy und Ho einordnen müßte. Sie kommt hingegen für NTE zwischen Sm und Eu zu stehen. Diese Erscheinung konnte von mehreren Verfassern bestätigt werden. Die außerordentlich schwierige Abtrennung des Yttriums, welches dann auch in diesem Erdengebiet eluiert wird, von den Elementen Tb-Gd-Eu-Sm ist als Folge dieser Verschiebung anzusehen. Die Einhaltung optimaler p_H -Werte ist demnach gerade hier sehr wichtig. Die von uns durchgeführten Versuche zeigten für die Erdengruppe Dy-Tb-Gd-Y (Gd-Ecke, links) im p_H -Bereich von etwa 5,5 bis 6,0, für die Erdengruppe Gd-Y-Sm (Gd-Ecke, rechts) dagegen im p_H -Bereich von etwa 6,0 maximale Effekte. Da überdies die Menge des gewonnenen Yttriums in diesen p_H -Gebieten die größte war, erscheinen uns die ermittelten p_H -Werte als für die Trennung der Gadolinium-Ecke am besten geeignet. Über die genaue Elutionsfolge der Seltenen Erden, insbesondere die Stellung des Yttriums, soll in einem späteren Kapitel berichtet werden.

d.) Der pH-Abfall.

Der p_H -Wert des Eluates wurde stets niedriger gemessen als der des Eluanten. Mit steigendem p_H der Elutionslösung findet dabei ein umso höherer Abfall statt. Die Ursache dieses Effektes geht aus dem Austauschgleichgewicht I



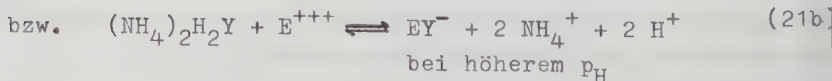
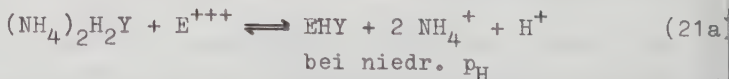
hervor. Es entstehen durch die Komplexbildung der am Austauscher haftenden Erden jeweils H^+ -Ionen, welche den p_H im Eluat weit herabsetzen. Je höher der p_H der Elutionslösung, umso mehr wird das Gleichgewicht nach der Seite komplexierter Erden verschoben.

Ist die H^+ -Konzentration des Komplexbildners dabei bereits groß, so wird eine Erhöhung derselben durch Ablauf obiger Austauschreaktionen nur eine geringe Änderung des p_H im Eluat bewirken. Geht man hingegen vom Eluanten geringerer H^+ -Konzentrationen aus, so wird eine Änderung der H^+ -Konzentration in der gleichen Größenordnung wie vorher einen großen p_H -Sprung verursachen. Das bedeutet: kleiner p_H des Eluanten hat eine geringe, hoher p_H dagegen eine große p_H -Änderung zur Folge. Mit diesen Überlegungen stehen die in unserer Versuchsreihe gefundenen Resultate gut im Einklang.

Auch bei den Trennungen mit ADTE findet ein solcher p_H -Abfall statt. Dieser wirkt sich oft sehr störend aus, da er zu Niederschlagsbildungen auf den Säulen führen kann. So wurde bei Trennungen, welche L. H o l l e c k und L. H a r t i n g e r ⁵⁵⁾ ausführten, durch die am H^+ -beladenen Austauscher in Freiheit gesetzten H^+ -Ionen örtlich ein stark saures Medium gebildet, wodurch unterhalb p_H 3,5 freie ADTE auf der Säule ausfiel. Diese Front wanderte bei ihnen vor den Erden her. Bei unseren Trennungen befanden sich die Säulen überwiegend im Na- oder Cu-Stadium, dadurch unterblieb eine Zerstörung der Erdenkomplexe nach



Der Durchbruch der Erden erfolgte nach vollständiger Verdrängung des Cu-Komplexes. Auch wir konnten eine erhebliche p_H -Abnahme von etwa 5,8 bzw. 6,8 Einheiten feststellen. Sie kommt durch den Ablauf folgender p_H -abhängiger Reaktionen zustande:



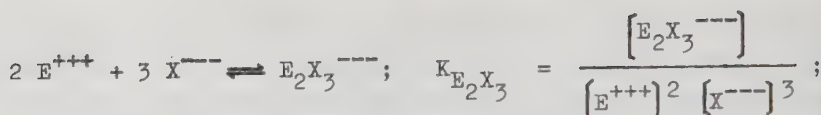
Hierbei hat ein hoher p_H der Elutionslösung eine starke, ein niedriger p_H dagegen eine kleine Erniedrigung des p_H -Wertes zur Folge. Nach L. H o l l e c k und L. H a r t i n g e r ist das oben formulierte Durchschreiten von Stabilitätsbereichen verschiedener Erdenkomplexe die Ursache dieses Effekts.

Bei Trennungen der Yttererden mit ADTE durch J. K. M a r s h
78) traten während des Durchlaufes durch die mit Cu beladene
Entwicklersäule wenig lösliche Niederschläge auf, die sich nach
der Analyse als Cu-ADTE-Salze erwiesen. Ihre Formel wurde mit
 $\text{Cu}(\text{CuADTE})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ angegeben (wahrscheinlich enthielten sie noch
 $\text{H}_2(\text{CuADTE})$). Zur Umgehung dieser Störung kombinierte J. K.
M a r s h in den Entwicklersäulen den Cu-Austauscher mit H-
Austauscher. Ein Verhältnis von 2 : 1 erwies sich dabei als
das günstigste.

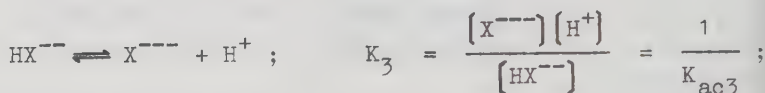
Solche schwerlöslichen Niederschläge konnten bei unseren
Trennungen kaum festgestellt werden. Die Störungen blieben
wahrscheinlich deshalb aus, weil die Beladung der Entwickler-
säulen mit einer ziemlich stark sauren CuSO_4 -Lösung (zur Her-
absetzung der Hydrolyse) durchgeführt wurde. Offenbar war da-
durch ein beträchtlicher Teil des Austauschers in die H-Form
übergegangen. Auch innerhalb der Erdenhaltigen Zone wurden
bei uns keine Abscheidungen beobachtet. Die bei der Komple-
xierung freigewordenen H^+ -Ionen beeinflussen demnach in kei-
ner Weise die betreffenden Erdenkomplexe. Letztere sind also
durchaus bei niedrigeren p_H -Werten als 3,5 beständig. Dagegen
machten sich bei unseren Trennungen starke Ausscheidungen am
oberen Ende der Erdenfront, in einem Gebiet größten p_H -Gefäl-
les also, bemerkbar. Diese Schwänze, welche bei unseren Säulen-
dimensionen bis zu 60 cm und mehr anwuchsen, wanderten mit kon-
stanter Geschwindigkeit hinter den Erden her. In einem mittlere-
ren p_H -Gebiet existiert also offenbar ein Bereich, in dem sich
Keime der freien Säure oder eines schwerlöslichen Komplexes
bilden können, welche zur Ausscheidung auf den Säulen Anlaß
geben. Bei der Erhöhung des p_H durch nachfließendes reines Kom-
plexon wurden die Niederschläge schließlich glatt gelöst.

e.) Über die Möglichkeit der Berechnung optimaler p_H -Werte.

Da eine Änderung der H^+ -Konzentration in kleineren Grenzen
die Ad- und Desorptionsvorgänge der Erden am Austauscher prak-
tisch kaum beeinflussen, ist der große Einfluß des p_H vor al-
lem in den Komplexbildungsvorgängen zu suchen:



Unter Einbeziehung des Dissoziationsgleichgewichtes der HX^{--} -Ionen



erhält man die für die Komplexierungsvorgänge maßgebenden Größen:

$$K_{E_2X_3} = \frac{[E_2X_3^{---}]}{[E^{+++}]^2} \cdot K_{ac3}^3 \cdot \frac{[H^+]^3}{[HX^{--}]^3}$$

$$\boxed{\frac{[E_2X_3^{---}]}{[E^{+++}]^2} = K_{E_2X_3}^{ac} \cdot \frac{[HX^{--}]^3}{[H^+]^3}} \quad (22)$$

Wie bereits erwähnt, verschiebt sich vom La zum Lu das Austauschgleichgewicht I auf die Seite der komplexierten Erden. Das Verhältnis komplexierte Erdenionen / freie Erdenionen muß somit anwachsen. Um diesen Wert aber bei einer z. B. für La vorgegebenen H^+ -Konzentration innerhalb der Erdenreihe konstant zu halten, muß der p_H laufend verringert werden. Da die Komplexaciditätskonstanten für die einzelnen Seltenen Erden verschieden sind, könnte man $[E_2X_3^{---}] / [E^{+++}]^2$ in Abhängigkeit von $[H^+]$ für jede Erde graphisch auftragen und diese Kurven zur Ermittlung günstiger p_H -Werte benutzen. Solche Berechnungen stoßen jedoch auf bisher nicht beseitigte Schwierigkeiten. In obiger Gleichung ist $[HX^{--}]$ eine unbekannte Größe. Zwar ist ihre Totalkonzentration als Ausgangskonzentration der Elutionslösung bekannt, ihre Restkonzentration nach der Komplexierung jedoch nicht, da $[E_2X_3^{---}]$ selbst nicht feststeht. Eine Veränderung von $[HX^{--}]$ auf Grund der Dissoziationsreaktionen von NTE soll dabei gar nicht ins Gewicht fallen. Weiter-

in ist die H^+ -Konzentration in (22) nicht identisch mit der der Elutionslösung, sondern mit der nach der Komplexbildung und Ablauf der Austauschreaktion im Eluat befindlichen. Hierbei findet ja der im letzten Abschnitt erwähnte p_H -Abfall statt. Bei einem Versuch, $[E_2X_3^{---}] / [E^{+++}]^2$ unter Konstanthaltung von $[HX^{--}]$ zu berechnen - man könnte dies, indem man HX^{--} als überschüssig und deshalb konstant ansieht -, nimmt dieser Wert mit fallender H^+ -Konzentration derart rasch zu, daß sich keinerlei quantitative Aussagen, welche also bei groben Idealisierungen zutreffen könnte, machen lassen. Eine rechnerische Ermittlung optimaler p_H -Werte ist deshalb bisher nicht möglich.

5.) Weitere Faktoren, welche die Trennung ebenfalls beeinflussen.

In vorstehenden Abschnitten wurden die wichtigsten Variablen einer Säulentrennung empirisch untersucht und diskutiert. Im folgenden seien noch einige Faktoren aufgeführt, die ebenfalls auf eine Kolonnentrennung von Einfluß sind.

- a.) Die Wahl des Beladungszustandes der Sekundärsäulen. Als zurückhaltende Ionen wurden vornehmlich solche bevorzugt, deren Komplexstabilitäten größer als die der Erden sind. Neben Cu, Ni, Co und Zn kommen aber auch Na und NH_4 zur Anwendung. Entsprechende Arbeiten wurden an unserem Institut durchgeführt.
- b.) Ein der Mischung Seltener Erden vor der Trennung zugefügtes Beimetall vermag sich oft zwischen die Erden zu schieben und diese - wenigstens paarweise - zu trennen.
- c.) Da die Dissoziationskonstanten der Komplexbildner mit der Temperatur fallen, diese aber in die Beziehung des Verteilungskoeffizienten eingehen, sollte K_V mit steigender Temperatur wachsen. Im allgemeinen erlaubt eine Erhöhung der Temperatur eine Steigerung der Fließgeschwindigkeiten und damit eine Verkürzung der Trennzeit.

- d.) Die Teilchengröße ist ebenfalls von Einfluß auf die Austauschgeschwindigkeit. Je kleiner der Radius umso größer wird diese. Es können deshalb ebenfalls größere Durchflußgeschwindigkeiten gewählt werden, um zwei Elemente mit demselben Wirkungsgrad voneinander zu trennen.

6.) Die Form der Elutionskurven:

Unter Gleichgewichtsbedingungen haben die Elutionskurven eine streng symmetrische Form. Im allgemeinen sind sie jedoch unsymmetrisch. Die Gründe dieser Asymmetrie sind folgende:

- a.) Zu große Geschwindigkeiten der Elutionslösung: starke Überlappung, keine scharfen Elutionskanten.
- b.) Die Körnung des Austauschers ist zu groß.
- c.) Zu hohe Konzentration der gelösten Stoffe in der Kolonne.

II. Teil

VI. Die zweistufige Trennung von Gadolinit.

1.) Die Methode der Zweistufentrennung:

Trennungen an Ionenaustauschern mit Hilfe von Komplexonen bestehen in einer Folge von Ad- und Desorptionsvorgängen. Dabei reichern sich die einzelnen Erden gemäß ihren Ionenradien vorzugsweise in verschiedenen Harzschichten an. Könnte man diese Schichten trennen, so erhielte man in jeder von ihnen eine einzelne Erde in großer Reinheit. F. T r o m b e und J. L o r r i e r s ⁴⁹⁾⁵³⁾ zogen die auf einer Säule fixierten Erden mittels Zitratlösungen auf sechs hintereinandergeschaltete Säulen und trennten dieselben. Die von uns verwendete Methode zur Trennung größerer Mengen Seltener Erden (10 kg - Maßstab) sowie zur Vortrennung und Reindarstellung der Yttererden behält im wesentlichen das Zwei-Säulen-Verfahren bei. An eine erste Trennstufe bestehend aus zwei großen Säulen, welche durch Spreizen des Erdenbandes bereits eine recht gute Vortrennung der Erden gewährleistet, schließt sich in einer zweiten Trennstufe eine Reihe von kleineren Säulenpaaren an, die ein weiteres Strecken des Erdenbandes und damit eine erfolgreiche Trennung des Erdengemisches übernimmt. Im folgenden seien Apparat und Arbeitsweise genauer beschrieben.

a.) Die Herstellung der Austauschersäulen.

Die bei den folgenden Trennungen verwendete Apparat unterscheidet sich von der bei den Trennungen unter IV/1-4 beschriebenen in der Zahl der Säulen, ihren Dimensionen und Schaltungen sowie in der Art ihrer Beladung (Abb. 39). Für Trennungen im 1 - 10 kg - Maßstab dienen als "1. Trennstufe" zwei Säulen von 4,00 m Länge und den Durchmessern 20 cm und 10 cm bestehend aus

Trovidur bzw. Jenaer Glas und eine solche von 3,00 m Länge und 12 cm Durchmesser bestehend aus Polyäthylen. Diese konnten je nach den Bedingungen paarweise zusammengeschlossen werden. Sie waren oben und unten durch Kunststoffplatten mit eingesetzten Hähnen abgedichtet. Die Säulen wurden gefüllt durch Einschlämmen von ungesiebttem Lewatit S 100 in Wasser bis zu einer Füllhöhe von 3,50 m bzw. 2,80 m. Schaltung und Beladung dieser Trennstufe entsprechen ganz denen der auf S. 12 und 15 beschriebenen einfachen Trennrohre.

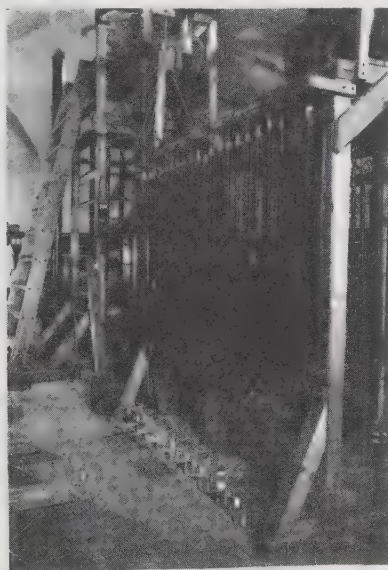


A b b. 37

Säulenpaare der 2. Trennstufe
von Säulenkombination I u. II

Das als 1. Trennstufe dienende Säulenpaar wurde nun mit einer "2. Trennstufe" verbunden. Als solche wurden Säulen von 2,0 m Länge und 6 cm Durchmesser verwendet, die in Form von hintereinander geschalteten Säulenpaaren angeordnet waren. Oben und unten wurden sie mit durchbohrten Gummistopfen und eingesetz-

ten Glashähnen verschlossen und je ein Säulenpaar durch ein aufsteigendes Steigrohr verbunden (Abb. 37). Die Säulen waren mit gesiebttem Lewetit S 100 von der Korngröße 0,2 - 0,6 mm gefüllt. Jede Säule erhielt einen Anschluß für CuSO_4 -Lösung und Wasser, die erste Säule jedes Säulenpaares der 2. Trennstufe darüberhinaus einen Anschluß zu der komplexierte Erdenlösungen führenden Abflußleitung der 1. Trennstufe, sowie einen solchen für die Zuleitung von Eluierlösung. Für Trennungen in kleinem Maßstab wurden entsprechend kleinere Apparaturen verwendet (Abb. 38).



A b b. 38

Säulenpaare der 2. Trennstufe
von Säulenkombination III

b.) Grundsätzliche Arbeitsmethode und Versuchsbedingungen.

Je nach der zu trennenden Menge an Seltenen Erden kamen drei verschiedene Säulenkombinationen zur Anwendung:

Säulenkombination I: 1. Trennstufe: Primärsäule 4 m lang aus
Trovidur; 20 cm Durchmesser;
Filterbett 3,5 m.

Entwicklersäule 4 m lang
aus Jenaer Glas; 10 cm
Durchmesser; Filterbett
3,5 m.

2. Trennstufe: Säulen von je 2 m Länge
und 6 cm Durchmesser aus
Jenaer Glas; Filterbett
180 cm.

Säulenkombination II: 1. Trennstufe: Primärsäule 4 m lang aus
Jenaer Glas; 10 cm Durch-
messer; Filterbett 3,5

Entwicklersäule 3 m lang
aus Polyäthylen; 12 cm
Durchmesser; Filterbett
2,8 m.

2. Trennstufe: Säulen von je 2 m Länge
und 6 cm Durchmesser aus
Jenaer Glas; Filterbett
180 cm.

Säulenkombination III: 1. Trennstufe: Primärsäule und Entwick-
lersäule von je 2 m Länge
und 6 cm Durchmesser aus
Jenaer Glas; Filterbett
180 cm.

2. Trennstufe: Säulen von je 130 cm Länge
und 2,4 cm Durchmesser aus
Normalglas; Filterbett
cm je Säule.

Austauscher: Lewatit S 100. Die 4- und 3m-Säulen ent-
hielten ungesiebten Austauscher (0,2 -
1,5 mm Korngröße), die kleineren Säulen
dagegen gesiebten (0,2 - 0,6 mm Korngröße).

Beladung: 1. Trennstufe: Säule I mit einer 2%-igen
Lösung des jeweiligen
Oxidgemisches.
Säule II mit einer 3%-igen
CuSO₄-Lösung.

2. Trennstufe: Sämtliche Säulen mit CuSO₄-
als 3%-ige Sulfatlösung.

Elutionslösung: Meist Nitrilotriessigsäure (Trilon AO)
als 2%-ige Lösung.

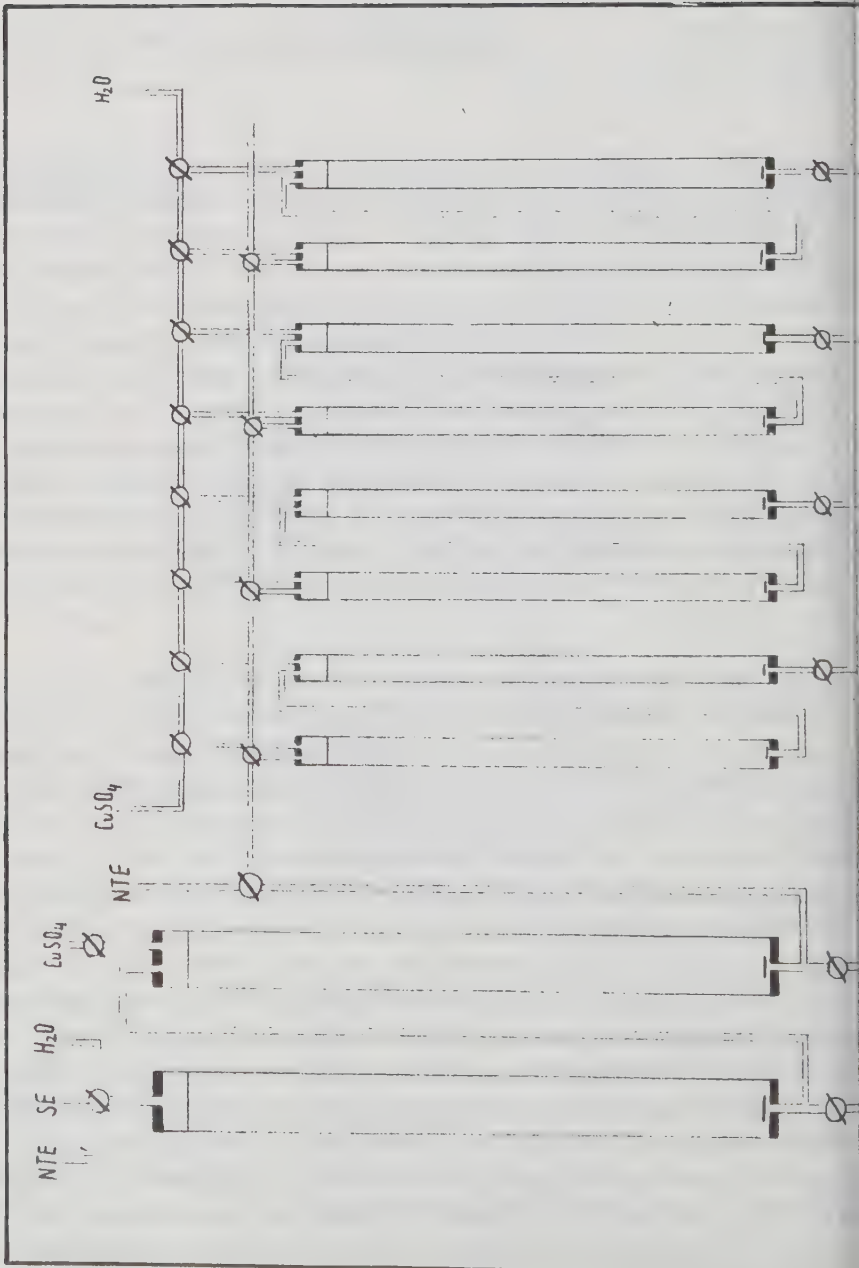
Fließgeschwindigkeit: 2/3 cm pro cm² Säulenquerschnitt und m
bezogen auf die Säulen der 2. Trennstufe.

pH der Elutionslösung: Je nach dem zu trennenden Gemisch verschieden.

Fraktionen: Für Säulenkombination I und II 4,0 Ltr.,
für Säulenkombination III 1,0 Ltr.

Die Säule I der ersten Trennstufe, deren Austauscher sich wiederum im Na-Stadium befindet, wird wie bei den vorangehenden Versuchen mit einer Lösung von Seltenerdenchloriden (2%-ige Lösung der Oxide) beschickt. Die Säule II der ersten Trennstufe sowie sämtliche Säulen der zweiten Trennstufe dagegen werden mit einer 3%-igen CuSO_4 -Lösung beladen. Hierbei laufen die auf S. 16 formulierten Beladungsreaktionen ab. Die nach erfolgter Beladung gespülten Trennsäulen werden nun durch aufsteigende Steigrohre verbunden. Durch Einfließenlassen der Elutionslösung in Säule I werden die am Harz festgehaltenen Erdenionen komplexiert und während des Durchlaufens durch die Säule II gegen die dort befindlichen Cu^{++} -Ionen ausgetauscht. Über die hierbei ablaufenden Austauschreaktionen s. Kap. III/4c, S. 20 - 22.

Die beim Durchbruch der Erden am Ende der Säule II der ersten Trennstufe ausfließende, mit Seltenen Erden gesättigte Elutionslösung wird nun nicht wie üblich in Fraktionen aufgefangen, sondern direkt auf die Säule I des ersten Säulenpaares der zweiten Trennstufe geleitet. Beim Erdendurchbruch am Ende dieser Säule wird die Zufuhr unterbrochen und die Säule I des zweiten Säulenpaares der zweiten Trennstufe beschickt usw. Diese Methode hat den Vorteil, daß die ersten Säulen der zweiten Trennstufe mit Erdenlösungen beladen werden, welche dank des Trenneffektes der ersten Trennstufe bereits mit schweren Erden angereichert und in ihrer Zusammensetzung im Vergleich zu der Ausgangslösung schon stark verschoben sind. Beim Durchbruch der Erden am Ende jeder ersten Säule der zweiten Trennstufe wird jede Säule I durch ein aufsteigendes Steigrohr mit der zugehörigen Entwicklersäule verbunden und getrennt eluiert. Die aus jeder dieser Folgesäulen schließlich ausfließenden Erdenlösungen werden in Fraktionen aufgefangen und wie üblich verarbeitet. Dadurch, daß jeweils beide Säulen jedes



A b b. 39

Zweistufige Ionenaustauschkolonne.

Säulenpaares der zweiten Trennstufe mit Cu^{++} beladen wurden, wird die Zahl der Austauschreaktionen II und III (S. 21) sehr groß. Hiermit werden aber die auf die Säulen gebrachten, mit der oder jenen Erde bereits stark angereicherten Erdenlösungen noch weiter fraktioniert, wodurch ein sehr hoher Trenneffekt gewährleistet wird.

2.) Die Trennung von Gadolinits in großem Maßstab.

a.) Aufschluß des Gadolinits und Zusammensetzung des Ausgangsmaterials.

Einige Zentner des Gesteins wurden im Rahmen früherer Arbeiten aufgeschlossen, indem das in Kugelmøhlen fein gepulverte Material mit 50%-iger H_2SO_4 zur Reaktion gebracht und mit viel Wasser ausgelaugt wurde. Die vom Rückstand abdekantierten Lösungen wurden danach in der Siedehitze mit Ammoniak gefällt, wobei die Seltenen Erden, Be und viel Fe als Hydroxide ausfielen. Sie wurden abgenutscht, getrocknet und analysiert (Tab. 30 und 31).

T a b e l l e 30

10 - 100 %	Y, Fe, Be
0,1 - 1 %	Na, Si, Al
0,01 - 0,1 %	Mn, Ti, K
0,001 - 0,01 %	Ca, Pb, B
Spuren	Cu

Zusammensetzung d. Gadolinits

(bezogen auf Erdenchlorid) bereitet. Sie waren infolge des relativ hohen Eisengehaltes tiefbraun gefärbt.

Das Ausgangsmaterial besteht zu etwa 45% aus Seltenen Erden. Das Erdengemisch hat im einzelnen die in Tabelle 31 aufgezeigte Zusammensetzung.

Aus den getrockneten Hydroxiden wurden mit HCl und Leitungswasser Lösungen mit einem Erdengehalt von etwa 2%

T a b e l l e 31

La: 3,0;	Sm: 2,5;	Dy: 5,5;	Yb: 4,5;
Ce: 6,5;	Eu: 1,0;	Ho: 0,5;	Lu: 2,0;
Pr: 2,0;	Gd: 3,0;	Er: 3,0;	Y: 61,5;
Nd: 4,0;	Tb: 0,5;	Tm: 1,5;	Th: 0,1;

Erdenbestandteile in M-%

b.) Einstufige Trennungen im Zwei-Säulen-Verfahren.

Als Apparatur wurde die erste Trennstufe der Säulenkombination I verwendet (im Hintergrund der Abb. 38 sichtbar). Die wies vorstehend beschriebenen bereiteten Erdenlösungen konnten direkt auf die Primärsäule gebracht werden. Durch die höhere Affinität der Seltenen Erden zum Austausch wurde dabei ein großer Teil des Berylliums und Eisens gegen die Erden der nachfließenden Lösungen ausgetauscht und von der Säule verdrängt. Aus diesem Grunde sank auch die Kapazität des Austauschers in bezug auf Seltene Erden nicht allzu sehr. Nach dem Durchbruch der Erden (Oxalatprobe) wurde ihr Überschuß auf der Säule durch Herauswaschen mit Wasser entfernt. Danach befanden sich 10,1 Erdenoxide auf der Säule. Als Entwicklersäule diente eine solche im Cu-Stadium. Zur Elution wurde eine 2%-ige Lösung von Trilon AO verwendet. Nach erfolgtem Durchbruch der Erden am Ende der Folgesäule wurden die Komplexlösungen in 15-Ltr. - Fraktionen entnommen, welche in der üblichen Weise zur Verarbeitung kamen. Der p_H -Wert wurde während der Elution verändert: p_H 6,5 von Frkt. 1 bis Frkt. 40, p_H 7,5 von Frkt. 41 bis Frkt. 60 und p_H 8,0 von Frkt. 61 bis 129.

Ergebnisse: Die schwereren, uns besonders interessierenden Yttererden hatten alle innerhalb von etwa 18 Fraktionen ihre größte Anreicherung. Diese Menge entspricht etwa dem zweistufigen Teil der folgenden Trennung. Es folgte darauf ein breites Gebiet leichter Yttererden (bis Fraktion 90). Infolge des hohen Überschusses an Yttrium in der Ausgangssubstanz enthielten die meisten Fraktionen (F 14 - F 115) Yttrium in ziemlichen Mengen. Im Erdengebiet Y-Gd-Sm liefen die Elutionskurven dabei nahezu parallel, der Trenneffekt war praktisch 0. Im einzelnen geht der Elutionsverlauf aus der folgenden gekürzten Übersicht (Tab. 32) hervor.

Innerhalb der ersten 18 Fraktionen wurden 1280 g Erden von den Säulen eluiert. Die gesamte Beladungsmenge betrug 10,1 kg. Zum oberen Teil der Tabelle 32 muß noch bemerkt werden, daß das in den Kopffractionen enthaltene Thorium leicht mittels

Benzoessäure nach der Methode von Venkataramaniah 79) abgetrennt werden kann. Die effektiv erhaltenen Lu- und Yb-Anreicherungen sind also bedeutend höher. Sie betragen in Fr. 1 87% für Lu und 13% für Yb, in Fr. 2 dagegen 60% bzw. 40% und in Fr. 3 schließlich 39% bzw. 61%.

T a b l e 32

Frkt. Nr.	Th M-%	Lu M-%	Yb M-%	Tm M-%	Er M-%	Ho M-%	Dy M-%	Tb M-%	Y M-%	Gd M-%
1	85	13	2	-	-	-	-	-	-	-
2	20	48	32	-	-	-	-	-	-	-
3	3	38	59	-	-	-	-	-	-	-
4	-	29	71	-	-	-	-	-	-	-
5	-	23	77	-	-	-	-	-	-	-
6	-	18	82	-	-	-	-	-	-	-
7	-	10	89	1	-	-	-	-	-	-
8	-	4	93	3	-	-	-	-	-	-
9	-	0,5	93,5	6	-	-	-	-	-	-
10	-	-	85,5	14	0,5	-	-	-	-	-
11	-	-	41	29	30	-	-	-	-	-
12	-	-	3	27	66	3	1	-	-	-
13	-	-	-	3	55	14	28	-	-	-
14	-	-	-	0,5	26	7	25	-	41,5	-
15	-	-	-	-	22	4	11	-	63	-
16	-	-	-	-	21	4	10	-	65	-
17	-	-	-	-	21	4	8	-	67	-
18	-	-	-	-	20	3	8	-	69	-

Frkt. Nr.	Er M-%	Ho M-%	Dy M-%	Tb M-%	Y M-%	Gd M-%	Sm M-%	Nd M-%	Pr M-%	Ce M-%
40	1	2	15	1,5	80	0,5	-	-	-	-
50	-	1	14	2	81	2	-	-	-	-
60	-	-	13	2	82	3	-	-	-	-
70	-	-	4	2	89	5	-	-	-	-
80	-	-	-	1,5	87,5	7	4	-	-	-
90	-	-	-	-	85	7	8	-	-	-
100	-	-	-	-	78	8	14	-	-	-
110	-	-	-	-	66	5	29	-	-	-
120	-	-	-	-	-	-	-	73	16	11
124	-	-	-	-	-	-	-	2	37	61

c.) Die zweistufige Abtrennung der schweren Yttererden aus Gadolinit.

Bei der vorangehenden Gadolinittrennung im Zwei-Säulen-Verfahren waren die schweren Yttererden Lu, Yb und Tm vollständig, von Er und Ho ein wesentlicher Teil innerhalb der ersten 18 Fraktionen von den Säulen eluiert. Diese Menge machte etwa $1/10$ der gesamten Beladungsmenge aus. Sieht man vom Lu, welches vom Th durch Fällung desselben getrennt wurde, ab, so kamen die maximalen Anreicherungen besonders der ungeradzahligen Yttererden dabei über 20%, in einigen Fällen über 50% nicht wesentlich hinaus. Meistens wurden binäre und tertiäre Gemische erhalten, die eine Zusammenfassung und Weiterverarbeitung sämtlicher Fraktionen nötig machten. Um einen großen Teil dieser Arbeiten + Verarbeitung der Fraktionen, Zusammenfassung geeigneter Gemische, Lösen derselben und weitere Trennung im Zwei-Säulen-Verfahren - zu umgehen und wenigstens im Gebiet der schweren Yttererden von vornherein zu höheren Anreicherungen, eventuell sogar zu reinen Erden im ersten Durchlauf zu gelangen, wurde das erste Kilogramm eines neuen Ansatzes in Form seiner Komplexlösungen direkt auf eine anschließende zweite Trennstufe bestehend aus sechs Säulenpaaren geleitet. Der Rest des Ansatzes (etwa $9/10$) wurde dann einstufig rasch von der Kolonne eluiert und wie gewöhnlich verarbeitet. Die hierbei erhaltenen Ergebnisse entsprachen also ganz den im unteren Teil der Tabelle 32 aufgeführten.

Ergebnisse: Zur Verwendung kam Säulenkombination I. Die Fraktionsgröße betrug im zweistufigen Teil 4 Ltr., im einstufigen Teil dagegen 15 Ltr. Der Elutions- p_H wurde anfangs bei 7,0 gehalten, ab Fraktion 30 des einstufigen Teiles auf p_H 7,5 gesteigert; ab Fraktion 60 schließlich wurde bei p_H 8,2 bis zu Ende eluiert. Die Elution des zweistufigen Teiles wurde bei p_H 5 durchgeführt.

Der Elutionsverlauf geht in gekürzter Form aus der Folge einiger Tabellen (33a und 33b) hervor:

T a b e l l e 33a: zweistufiger Teil.

Sl. Paar	Frkt. Nr.	Th —	Lu M-%	Yb M-%	Tm M-%	Sl. Paar	Frkt. Nr.	Lu M-%	Yb M-%	Tm M-%
I 229g	1	100	-	-	-	II 260g	1	57	43	-
	2	+	100+)	-	-		2	52	48	-
	3	+	99	1	-		3	22	78	-
	4	+	98	2	-		4	10	90	-
	5	(+)	94	6	-		5	7	93	-
	6	(+)	86	14	-		6	6	94	-
	7	-	68	32	-		7	4	96	-
	8	-	50	50	-		8	2	98	-
	9	-	30	70	-		9	1	99	-
	10	-	14	86	-		10	0,5	99,5	-
	11	-	7	93	-		11	-	100+)	-
	12	-	1	99	-		12	-	99	1
	13	-	0,5	99,5	-		13	-	84	16
	14	-	-	100+)	-		14	-	83	17
	15	-	-	99,5	0,5		-	-	-	-

Sl. Paar	Frkt. Nr.	Lu M-%	Yb M-%	Tm M-%	Er M-%	Ho M-%	Dy M-%	Tb M-%
III 251g	1	10	90	-	-	-	-	-
	2	7	93	-	-	-	-	-
	3	1,5	98,5	-	-	-	-	-
	4	0,5	99,5	-	-	-	-	-
	5	-	100+)	-	-	-	-	-
	6	-	100+)	-	-	-	-	-
	7	-	100+)	-	-	-	-	-
	8	-	100+)	-	-	-	-	-
	9	-	100+)	-	-	-	-	-
	10	-	99,5	0,5	-	-	-	-
	11	-	98,5	1,5	-	-	-	-
	12	-	77	23	-	-	-	-
	13	-	16	76	8	-	-	-
	14	-	6	71	23	-	-	-
IV 226g	1	-	99	1	-	-	-	-
	2	-	73	27	-	-	-	-
	3	-	10	88,5	1,5	-	-	-
	4	-	0,5	60	39,5	-	-	-
	5	-	-	13	87	-	-	-
	6	-	-	2,5	97,5	-	-	-
	7	-	-	1	99+)	-	-	-
	8	-	-	-	100+)	-	-	-
	9	-	-	-	100+)	-	-	-
	10	-	-	-	98	2	-	-
	11	-	-	-	66	29	5	-
	12	-	-	-	7	40	53	-
	13	-	-	-	1	16	82	1
	14	-	-	-	-	7	91	2

Sl. Paar	Frkt. Nr.	Tm M-%	Er M-%	Ho M-%	Dy M-%	Tb M-%	Y M-%	Gd M-%
	1	44	56	-	-	-	-	-
	2	9	90	1	-	-	-	-
	3	1	79	11	9	-	-	-
	4	-	17	24	59	-	-	-
	5	-	1	5	86	5	3	-
	6	-	-	1	20	4	75	-
V	7	-	-	-	0,2	0,1	99,5	0,2
164g	8	-	-	-	-	-	99,5	0,5
	9	-	-	-	-	-	100	-
	10	-	-	-	-	-	100+	-
	11	-	-	-	-	-	100+	-
	12	-	-	-	-	-	100+	-
	13	-	-	-	-	-	100+	-
	14	-	-	-	-	-	100	-
	1	7	92,5	0,5	-	-	-	-
	2	1	87	8	4	-	-	-
	3	-	19	14	66	1	-	-
	4	-	0,5	1	16	2	79	1,5
	5	-	-	-	0,2	0,3	98,5	1
VI	6	-	-	-	-	-	99,7	0,3
148g	7	-	-	-	-	-	99,7	0,3
	8	-	-	-	-	-	99,8	0,2
	9	-	-	-	-	-	100	-
	10	-	-	-	-	-	100+	-
	11	-	-	-	-	-	100+	-
	12	-	-	-	-	-	100+	-

Insgesamt wurden bei dieser zweistufigen Yttererdentrennung aus Gadolinit 1275 g Seltene Erden eluiert. Daran schlossen sich 105 Trennfraktionen des einstufigen Teiles an, welche untenstehend in gekürzter Form wiedergegeben seien. Sie entsprechen ganz dem unteren Teil der Tabelle 32.

T a b e l l e 33b: zweiter Teil (einstufig)

[illegible]

Insgesamt wurden bei dieser Trennung 9980 g Erdenoxide eluiert.

d.) Diskussion der Ergebnisse.

J. K. M a r s h ⁷⁸⁾ versuchte, reine Yttererden aus Gadolinit im Säulenverfahren mittels ADTE zu erhalten. Obwohl er den größten Teil des Yttriums durch einen basischen Nitratprozess aus dem Ausgangsmaterial entfernte, waren zunächst meist zwei Vortrennungen nötig, um Mischungen zu bekommen, welche eine Reindarstellung der Yttererden aussichtsreich erscheinen ließen. Auch er konnte lediglich Fraktionen mit zwei oder drei Hauptbestandteilen gewinnen, in keinem Falle aber solche Erden rein, welche in der Ausgangsmischung mit weniger als 6 - 8% enthalten waren.

Bei unseren einstufigen Gadolinittrennungen konnten ebenfalls - von etwas Nd und Ce abgesehen - keine reinen Erden gewonnen werden. Unsere neu entwickelte Zwei-Stufen-Trennmethode hingegen gestattete, allein bei Anwendung auf den Yttererden-Teil auch schwer zugängliche Yttererden direkt aus Gadolinit in einem Durchlauf zu erhalten. Dabei lagen die Gehalte dieser Erden in der Ausgangssubstanz erheblich niedriger (Tab. 31). So fielen neben Nd und Ce auf Anhieb noch Y, Er, Yb und sogar Lu als reine Oxide an, während die übrigen Erden zum Teil beträchtlich höher angereichert werden konnten als vorher. Die Ergebnisse im einstufigen Teil der Trennungen gleichen sich dagegen sehr. Unter gleichen Bedingungen sind die Trennungen deshalb recht gut reproduzierbar. In der folgenden Tabelle 34 sind die Spitzenanreicherungen beider Trennungen nochmals gegenübergestellt.

T a b e l l e 34

einstufig				zweistufig			
Erde	Frkt. maxim. Anr.	Konz. M-%	Anr. Fakt. ß	Erde	Frkt. maxim. Anr.	Konz. M-%	Anr. Fakt. ß
Lu	1	87	43	Lu	I / 2	100	50
Yb	9	93,5	21	Yb	III/ 7	100	22
Tm	11	29	19	Tm	IV/ 3	88,5	59

Forts. d. Tab. 34

einstufig				zweistufig			
Erde	Frkt. maxim. Anr.	Konz. M-%	Anr. Fakt. β	Erde	Frkt. maxim. Anr.	Konz. M-%	Anr. Fakt. β
Er	12	66	22	Er	IV/ 8	100	33
Ho	13	14	28	Ho	IV/12	40	80
Dy	13	28	5	Dy	IV/14	91	17
Tb	60	2	4	Tb	V / 5	5	10
Y	70	89	14	Y	V /12	100	16
Gd	103	8	3	Gd	80	11	4
Sm	113	46	18	Sm	89	53	21
Nd	117	100	25	Nd	94	100	25
Pr	123	40	20	Pr	99	49	25
Ce	127	100	15	Ce	102	100	15
La	129	30	10	La	105	36	12

Die Erden Sc und Eu sind in dieser Tabelle nicht aufgeführt, da sie in zu kleinen Konzentrationen enthalten waren. Während die Anreicherungen der einstufigen Teile größenordnungsmäßig gleich sind, übertreffen die im zweistufigen Teil angegebenen Werte die entsprechenden einstufigen um ein Vielfaches. Es muß noch bemerkt werden, daß die Anreicherungsfaktoren β von Substanzen, welche nur in geringen Konzentrationen im Ausgangsgemisch vorkommen, ungleich höher liegen müssen als solche größerer Konzentrationen. Die Faktoren der ungeradzahlig-
gen Erden sind deshalb zahlenmäßig größer.

In der Tabelle 35 sind die absolut gewonnenen Mengen Selte-
ner Erden oberhalb 99% beider Versuche gegenübergestellt. Während im interessierenden Yttererden-Gebiet bei der einstu-
figen Trennung danach keine einzige Erde rein gewonnen wer-
den konnte, fielen nach der neuen Trennmethode Lu, Yb, Er und
Y bereits im ersten Durchlauf in beträchtlichen Mengen an.

Aus Tabelle 35 geht weiterhin hervor, daß bei der kombinierten ein- und zweistufigen Trennung etwa 1/10 des gesamten Ansatzes in einer Reinheit von über 99% gewonnen werden konnte bzw. ca. 43% aller Erden des zweistufigen Teiles.

T a b e l l e 35

Erde	einstufig		zweistufig	
	>99% (g)	davon rein (g)	>99% (g)	davon rein (g)
Lu	-	-	28	13
Yb	-	-	311	143
Er	-	-	58	39
Y	-	-	155	98
Nd	225	143	271	201
Ce	52	52	129	129
insges.	277	195	952	623

Rein gewonnene Erden bei ein- u. zweistuf. Gadolinittrennungen

VII. Die Trennung der Yttererden-Gruppe und der Gadolinium-Ecke.

1.) Vorschlag eines Trennschemas für die zweistufige Zerlegung von Yttererdgemischen aus Gadolinit.

Zur Trennung größerer Mengen Seltener Erden im Kg-Maßstab erscheint uns nach den vorstehenden Ergebnissen die zweistufige Trennmethode besonders geeignet, gestattet sie doch die Zerlegung des Gemisches in Fraktionen mit meist nur zwei Bestandteilen, wobei gleichzeitig schon im ersten Durchlauf ein guter Teil der Erden, auch der sonst schwer zugänglichen, anfällt. Es sollte somit ein Trennschema für Gadolinit speziell im Hinblick auf die Darstellung der Yttererden aufgestellt werden.

a.) Die nicht rein angefallenen Fraktionen des zweistufigen Teiles der vorangegangenen Grobtrennung werden je nach ihrer Zusammensetzung in Mischungen zusammengefaßt, welche die erfolgreiche Abtrennung einer gewünschten Erde sicherstellen.

Auf die Erfassungsgrenzen für die einzelnen Erden sei im Zusammenhang mit ihrer Trennung in Kap. VIII näher eingegangen. Da es sich überwiegend um schwere Yttererden handelt, wollen wir die beim Zwei-Stufen-Teil gewonnenen Fraktionen die "Gruppe der schweren Yttererden" (1. Gruppe) nennen.

b.) Die weiteren Gruppen werden durch Zusammenfassung geeigneter Fraktionen des einstufigen Teiles gebildet:

2. Gruppe: "Gruppe der leichteren Yttererden": Er-Ho-Dy-Tb-

3. Gruppe: "Gadolinium-Ecke, links": Dy-Tb-(Gd-Y).

4. Gruppe: "Gadolinium-Ecke, rechts": (Gd-Y)-Sm.

Die uns nicht besonders interessierenden Ceriterden werden in weiteren Gruppen vereinigt.

Die so erhaltenen Gemische, in denen - abgesehen von Y - keine Komponente besonders hoch angereichert ist, gelangen nun in Portionen von etwa 2 kg zur weiteren Trennung. Dabei werden große Mengen Seltener Erden rein gewonnen, die meisten aber in einem Maße angereichert, daß sie kleineren Untergruppen (Kap. VIII), die gesondert getrennt werden, zugeteilt werden können.

2.) Die zweistufige Trennung der 2. Gruppe (Gruppe der leichteren Yttererden).

a.) Allgemeine Versuchsdaten.

Die ersten 20 Fraktionen der einstufigen Teile von Gadolinitrennungen, welche in der Hauptsache die Erden Er bis Y enthielten, wurden zusammengefaßt. Das Gemisch hatte dann die folgende Zusammensetzung:

Tm:	0,35 M-%;	Er:	15,4 M-%;	Ho:	2,9 M-%;
Dy:	9,7 M-%;	Tb:	0,35 M-%;	Gd:	0,7 M-%;
Y :	70,6 M-%;	Spuren	Yb.		

Als Apparatur diente Säulenkombination II. Im übrigen waren die Versuchsdaten die gleichen wie die auf Seite 84 festgelegten. Als p_H des Elutionsmittels wurde im einstufigen Teil und zur Beladung der 2. Trennstufe 5,5 (bzw. 7 ab S VII), zur Elution der 2. Trennstufe dagegen 4,5 (bzw. 6 ab S VII) vorgegeben.

b.) Ergebnisse.

Auf der Primärsäule befanden sich 1953 g Erdenoxide. Sie wurden in der ersten Trennstufe vorgetrennt und auf 11 nachfolgenden Säulenpaaren der zweiten Trennstufe fraktioniert.

Die Elutionstabellen und Diagramme sollen im einzelnen an dieser Stelle nicht wiedergegeben werden. Die Wirksamkeit der Trennung läßt sich aber unschwer aus Tabelle 36 abschätzen, welche als Kurzwiedergabe des Elutionsverlaufes angesehen werden kann. Sie zeigt die Verteilung der innerhalb der ersten Trennstufe vorgetrennten Erden auf den Säulenpaaren der zweiten Trennstufe (die Werte wurden abgerundet).

T a b e l l e 36

Sl. P. Nr.	Menge (g)	Yb (g)	Tm (g)	Er (g)	Ho (g)	Dy (g)	Tb (g)	Y (g)	Gd (g)
I	234,4	0,3	9,6	223,0	1,5	-	-	-	-
II	260,1	-	0,1	193,7	42,0	24,3	-	-	-
III	213,0	-	-	4,5	34,0	152,0	3,8	18,6	-
IV	174,2	-	-	0,01	2,0	59,3	2,5	110,4	-
V	151,1	-	-	-	0,1	20,7	5,5	124,8	-
VI	150,2	-	-	-	-	2,0	5,3	142,4	0,5
VII	154,5	-	-	-	-	0,1	1,3	151,6	1,5
VIII	152,9	-	-	-	-	0,01	1,0	149,5	2,4
IX	147,0	-	-	-	-	-	0,2	143,2	3,6
X	158,3	-	-	-	-	-	-	153,1	5,2
XI	157,3	-	-	-	-	-	-	152,2	5,1
insges.	1953 g	0,3	9,7	421,2	79,6	258,4	19,7	1145,9	18,2

Verteilung der Erden auf den Säulenpaaren der 2. Stufe.

c.) Diskussion der Ergebnisse.

Während die ersten drei Säulenpaare keines oder nur wenig Y enthielten, war dieses auf dem vierten Paar bereits der überwiegende Bestandteil. Schon hier konnte es in reiner Form erhalten werden. Durch Anwendung der Zwei-Stufen-Eluiermethode auf die Trennung der 2. Gruppe läßt sich das überschüssig vorhandene Y leicht und fast ohne Mischfraktionen von den Yttererden abtrennen. Die im einzelnen erzielten Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

T a b e l l e 37

Erde	Frkt. maxim. Anr.	Konz. M-%	g	Menge >99% (g)	>99,5% (g)	rein (g)	insges (g)
Yb	I/1	11	/	-	-	-	-
Tm	I/1	83	238	-	-	-	-
Er	-	100	6,5	-	125	208	333
Ho	II/11	79	27,2	-	-	-	-
Dy	IV/3	99	10,2	35	-	-	35
Tb	VI/1	35	100	-	-	-	-
Gd	XI/1	11,5	16,4	-	-	-	-
Y	-	100	1,4	201	185	472	858

Insgesamt wurden danach 1226 g Erden, das sind 63% des Ausgangsgemisches in einer Reinheit von über 99% gewonnen. Während das nur in geringer Menge vorhandene Tm (0,35%) auf 83% angereichert, 75 g eines über 50%-igen Ho_2O_3 sowie 40 g hochprozentiges Dy_2O_3 (>98%) und Tb_4O_7 (>30%) erhalten wurden, fielen Er_2O_3 und Y_2O_3 in größeren Mengen in praktisch reiner Form an. Insgesamt konnten wir etwa 79% des eingesetzten Erbiums und etwa 75% des eingesetzten Yttriums in hoher Reinheit gewinnen, das bedeutet 63% des gesamten Ansatzes an Erden. Die nicht erhaltenen Fraktionen, insbesondere des Tm, Ho und Tb wurden den gesondert zu trennenden Untergruppen beigelegt (siehe Kap. VIII).

3.) Die zweistufige Trennung der 3. Gruppe (Gd-Ecke, links).

a.) Allgemeine Versuchsdaten.

In dieser Gruppe wurden die Fraktionen 21 bis 50 der einstufigen Teile von Gadolinittrennungen zusammengefaßt. Das Gemisch hatte dann die folgende Zusammensetzung:

Ho: 0,3 M-%; Tb: 1,0 M-%; Y : 86,5 M-%;
Dy: 8,3 M-%; Gd: 3,4 M-%; Sm: 0,5 M-%;

Als Apparatur wurde wiederum Säulenkombination II verwendet. Die Bedingungen waren die gleichen wie bei der vorhergehenden Trennung. Als p_H des Elutionsmittels wurde durchweg 5,5 ge - wählt. Der Durchbruch der Erden am Ende der Säule II des ersten Säulenpaares der 2. Trennstufe erfolgte nach etwa 370 ltr. Komplexondurchsatz.

b.) Ergebnisse.

Es wurden 1750 g des obigen Oxidgemisches auf der ersten Trennstufe vorgetrennt und auf 11 Säulenpaaren der zweiten Trennstufe fraktioniert.

Die Verteilung der Erden auf den Säulenpaaren der 2. Trennstufe geht aus Tabelle 38 hervor. Sie gibt die ungefähre Wirksamkeit der Trennung wieder. Die Elutionsdiagramme und -tabellen seien im einzelnen nicht aufgeführt.

T a b e l l e 38

Sl.P. Nr.	Menge (g)	Ho (g)	Dy (g)	Tb (g)	Gd (g)	Y (g)	Sm (g)
I	192,2	7,0	147,9	11,9	0,3	25,0	-
II	166,9	0,2	38,3	6,5	1,1	120,7	-
III	169,9	0,1	23,6	10,9	2,2	133,0	-
IV	164,3	0,01	7,0	10,1	2,8	144,3	-
V	155,9	0,01	0,9	7,8	4,5	142,6	-
VI	153,8	-	0,04	5,1	5,8	142,9	-
VII	159,6	-	-	1,8	8,9	148,8	-
VIII	159,2	-	-	0,3	13,4	145,5	-
IX	160,9	-	-	-	19,1	141,7	0,1
X	161,9	-	-	-	23,1	138,5	0,3
XI	106,0	-	-	-	5,5	89,7	10,8

c.) Diskussion der Ergebnisse.

Den überwiegenden Bestandteil dieser Gruppe stellt mit etwa 86% das Yttrium dar. Es war deshalb schon auf dem ersten Säulenpaar der zweiten Trennstufe in merklichen Mengen vorhanden. Wie bei der vorangegangenen Trennung fand auch hier eine gute Abtrennung des Y von den übrigen Yttererden statt. So wurde auf den ersten drei Säulenpaaren das Ho völlig, der größte Teil des Dy mit einer Reinheit von über 99% (135 g >98%) vom Y getrennt. Auffallend war eine bisher nicht erhaltene, zunehmende Steigerung des Tb-Gehaltes in den Kopffractionen vor allem des 4. bis 6. Säulenpaares. Es konnte in einzelnen Fraktionen auf nahezu 30% angereichert werden.

T a b e l l e 39

Erde	Frkt. maxim. Anr.	Konz. M-%	B	Menge >99% (g)	>99,5% (g)	rein (g)	insges. (g)
Ho	I/1	28	93	-	-	-	-
Dy	I/6	99,4	12	67	-	-	67
Tb	V/1	29	29	-	-	-	-
Gd	X/1	46	13,5	-	-	-	-
Y	-	100	1,2	313	146	99	558
Sm	XI/8	52	104	-	-	-	-

Mit dem Erscheinen des Yttriums auf dem ersten Säulenpaar der zweiten Trennstufe war bereits ein Auftreten des nur in kleiner Menge (3,4%) vorhandenen Gadoliniums verbunden. Die Elutionsmaxima desselben lagen jeweils eindeutig vor denen des Yttriums. Auf diese Erscheinung soll an späterer Stelle noch ausführlicher eingegangen werden.

Die wesentlichsten Ergebnisse der Trennung sind in Tabelle 39 festgehalten. Danach wurden insgesamt 625 g Erden in einer Reinheit von über 99% gewonnen, das sind ca. 36% aller im Ausgangsgemisch vorhandenen Erden. Insbesondere wurden 41% des eingesetzten Yttriums sowie etwa 110 g Dy_2O_3 , >98%, entspre-

chend 50% des Ansatzes erhalten. Daneben konnten die in nur geringerer Menge vorhandenen Elemente Ho und Tb (51 g) auf etwa 30%, Gd sogar auf über 45% angereichert werden. Die entsprechend zusammengefaßten Fraktionen wurden den später zu trennenden Untergruppen beigelegt.

Bei den Trennungen der zweiten und dritten Gruppe kam es vor allem darauf an, das im Gadolinit überwiegend vorhandene Yttrium möglichst gut von den Yttererden, insbesondere den schwereren abzutrennen. Dies läßt sich durch Anwendung der geschilderten Eluiermethode und unter Einhaltung der aufgezeigten vorgegebenen Bedingungen relativ leicht bewerkstelligen. Bei der nun folgenden Trennung (Trennung der 4. Gruppe) dagegen gilt es, das Yttrium von dem im Eluat fast gleichzeitig mit diesem erscheinenden Gadolinium abzutrennen, um eine Reindarstellung des Gd möglich zu machen.

4.) Die zweistufige Trennung der 4. Gruppe (Gd-Ecke, rechts) und die Darstellung von Gadolinium.

B. H. K e t e l l e und G. E. B o y d ⁸⁰⁾ konnten die relativen Absorbierbarkeiten der Reihe der Seltenen Erden zahlenmäßig bestimmen. Danach ist die Triade Gd-Eu-Sm nur sehr schwer trennbar. F. H. S p e d d i n g, der wie oben genannte Autoren diese Elemente ebenfalls nur als Gruppe abtrennen konnte, empfiehlt daher eine Reinigung Sm- und Eu-haltiger Gd-Gemische nach der von J. K. M a r s h ²⁰⁾ entwickelten Amalgammethode. Allerdings liegen die dabei bewältigten Chargen lediglich in der Größenordnung von etwa 30 g, ist also für größere Ansätze nicht besonders geeignet. Da bei Gadolinittrennungen mit NTE diese Elemente obendrein nur gemeinsam mit einem großen Gehalt von Y vorkommen, stößt ihre Trennung und Reindarstellung auf noch größere Schwierigkeiten. Durch Anwendung unserer Zwei-Stufen-Eluiermethode und geeignete Wahl der Komplexbildungsmittel sowie unter Einhaltung möglichst optimaler Bedingungen sollte jedoch eine weitgehende Trennung dieser Elemente, zumindest aber eine einigermaßen gute Abtrennung des Yttriums von Gadolinium und Samarium möglich sein.

Beim Vergleich der einstufigen Eluierprozesse mit NTE ADTE für die Gadolinium-Ecke ist die höhere Wirksamkeit ADTE augenfällig. Der zum Teil große Unterschied insbesondere in der Anreicherung des Gd und Tb liegt in der Besonderheit des Y, welches bei Anwendung der beiden Eluanten an verschiedener Stelle des Erdenbandes eluiert wird: Dy - Y - Tb - bei Anwendung von ADTE, dagegen Tb - (Gd - Y) - Sm bei Verwendung von NTE. Zur Darstellung reinen Gadoliniums muß die Y-Gruppe einerseits weitgehend vom überwiegenden Y-Gehalt befreit werden, andererseits ist eine hohe Anreicherung nötig. Es erhebt sich demnach die Frage, welcher der beiden Komplexbildner für die Trennung der 4. Gruppe im Hinblick auf die Darstellung des Gd wohl am geeignetsten sei. Auf Grund der Elutionsfolge und der zu erwartenden höheren Gd-Anreicherung könnte die Anwendung von ADTE sowohl für die Vor- als auch für die Feintrennung des Gd zunächst zweckmäßiger erscheinen. Berücksichtigt man jedoch die zu erwartende lange Verschleppung des Y über den frühen Durchbruch des Sm hinaus, so könnte man einen anderen Weg vorziehen:

Die zweistufige Vortrennung der 4. Gruppe zur Anreicherung des Gd wird zunächst nach unserer Methode mit NTE durchgeführt. Die größte Anreicherung des Gd wäre dann erfahrungsgemäß (Kap. X/4) in den Kopffractionen jeder Säule zu erwarten. Diese Anreicherung gegenüber der Anwendung von ADTE auch nicht so stark erscheint, so ist doch damit eine größtmögliche Abtrennung des Sm vom Gd gewährleistet, da sich das Y-Maximum zwischen den Maxima beider Erden einschieben muß. Man erhält somit durch die Zusammenfassung geeigneter Kopffractionen Sm-freie Gd-Y-Gele, die nunmehr der Feintrennung unterworfen werden können. Gegenüber der Anwendung von ADTE die Elutionsspitzen von Y und Sm nicht unmittelbar benachbart sind - dazwischen liegt das Gd-Maximum -, erscheint bei dieser Trennung die Anwendung von ADTE als Elutionsmittel geeigneter. Das Gd wäre dann in den Spätfractionen jeder Säule zu erwarten. Auf diese Weise dienen auch im natürlichen Gadolinit enthaltene Yttrium, obwohl es wegen seines überwiegenden Anteiles meist als störend empfunden wird, der größtmöglichen Abtrennung des Sm vom Gd.

A. Die zweistufige Trennung der 4. Gruppe im Großansatz.

a.) Allgemeine Versuchsdaten.

Es wurden die Fraktionen 51 - 90 der einstufigen Teile von Gadolinittrennungen zusammengefaßt. Das Ausgangsgemisch hatte dann die folgende Zusammensetzung:

Gd: 9,4 M-%;	Sm: 5,6 M-%;
Y : 85,0 M-%;	Spuren Tb.

Die Erden wurden auf Säulenkombination II getrennt. Als p_H des Elutionsmittels wurde durchweg 6,0 gewählt. Nach einem Komplexondurchsatz von etwa 370 Litern erfolgte der Durchbruch der Erden am Ende der Säule II des ersten Säulenpaares der 2. Trennstufe.

b.) Ergebnisse.

Etwa 1760 g eines Gemisches obiger Zusammensetzung wurden innerhalb der ersten Trennstufe vorgetrennt und auf 9 Säulenpaaren der 2. Trennstufe fraktioniert. Die Verteilung der Erden auf den Säulenpaaren der zweiten Trennstufe geht aus Tabelle 40 hervor.

T a b e l l e 40

Sl.P. Nr.	Menge (g)	Tb (g)	Gd (g)	Y (g)	Sm (g)
I	200,7	0,9	16,5	183,2	-
II	208,6	0,2	17,3	191,1	0,2
III	211,3	-	30,1	180,8	0,4
IV	201,5	-	35,5	164,9	1,1
V	213,6	-	43,1	166,1	4,4
VI	212,6	-	49,5	155,2	7,9
VII	211,5	-	38,7	164,2	8,6
VIII	205,7	-	8,9	140,9	55,9
IX	70,9	-	-	12,1	58,8

c.) Diskussion der Ergebnisse.

Den Hauptbestandteil dieser Gruppe stellt mit einem Gehalt von 86% das Yttrium dar. Bereits bei der Trennung der 3. Gruppe gestaltete sich die Abtrennung desselben von den übrigen Yttererden schwieriger als bei der vorangegangenen Trennung. Da die Elutionsmaxima von Gadolinium und Yttrium außerordentlich nahe beieinander liegen, ist eine Abtrennung des Y vom Gd im gleichen Maße wie bei der Trennung der 3. Gruppe von vornherein nicht zu erwarten. Es konnte deshalb prozentual weniger Y rein gewonnen werden als dort. Das Gd war in den jeweiligen Kopffractionen jedes Säulenpaares der zweiten Stufe angereichert. Seine Elutionsmaxima lagen stets eindeutig vor denen des Yttriums. Eine Reingewinnung des Gadoliniums in diesem Durchlauf gelang jedoch nicht. Seine maximale Anreicherung betrug etwa 60%. Dagegen konnte - allerdings nur in bescheidenem Maße - reines Sm in den Endfraktionen erhalten werden. Die wesentlichsten Ergebnisse dieser Trennung sind in Tabelle 41 aufgeführt.

T a b e l l e 41

Erde	Frkt. maxim. Anr.	Konz. M-%	B	Menge >99% (g)	>99,5% (g)	rein (g)	insges (g)
Tb	I/1	4	-	-	-	-	-
Gd	VII/1	58	6,2	-	-	-	-
Y	-	100	1,2	40,4	60,2	23,4	124,0
Sm	IX/5	100	17,9	21,0	-	5,3	26,3

Nach vorstehender Tabelle wurden insgesamt nur etwa 150 g Erden in einer Reinheit von über 99% gewonnen, das sind ca. 9% aller im Ausgangsgemisch enthaltenen Erden. Davon entfielen 124 g (9%) auf Yttrium und 26,3 g (19%) auf Samarium. Die Kopffractionen, welche Gadolinium bis zu 50 - 60% enthielten, wurden zusammengefaßt und einer Feintrennung mit ADTE als Elutivmittel unterworfen.

B. Die Abtrennung des Gadoliniums vom Yttrium mit Hilfe einer Zwei-Stufen-Elution mit ADTE.

a.) Allgemeine Versuchsdaten.

Das durch Zusammenfassung geeigneter Fraktionen der vorangegangenen Trennung erhaltene Gemisch hatte folgende Zusammensetzung:

Y: 73,4 M-%; Tb: 0,1 M-%; Gd: 26,5 M-%.

Es wurde an Säulenkombination III getrennt. Als Komplexbildner diente eine 2%-ige Lösung von Trilon BS bei p_H 8,5.

b.) Ergebnisse.

131,2 g des Oxidgemisches wurden auf 5 Säulenpaaren der zweiten Trennstufe fraktioniert. Die Fraktionsgröße betrug 500 ml. Der Elutionsverlauf ist in der folgenden Tabelle aufgezeigt.

T a b e l l e 42

Säulen-paar	Frkt. Nr.	Oxid (g)	Y M-%	Tb M-%	Gd M-%
I 24,5 g	1	1,6	100 ⁺	-	-
	2	3,5	100 ⁺	-	-
	3	3,6	100 ⁺	-	-
	4	3,6	100 ⁺	-	-
	5	3,6	100 ⁺	-	-
	6	3,5	100 ⁺	-	-
	7	3,5	100 ⁺	-	-
	8	1,6	100 ⁺	-	-
II 27,2 g	1	1,8	100 ⁺	-	-
	2	3,9	100 ⁺	-	-
	3	3,7	100 ⁺	-	-
	4	3,6	100 ⁺	-	-
	5	3,5	100 ⁺	-	-
	6	3,5	100 ⁺	-	-
	7	3,7	100 ⁺	-	-
	8	3,5	99,8	0,2	-

Forts. der Tab. 42

Säulen- paar	Frkt. Nr.	Oxid (g)	Y M-%	Tb M-%	Gd M-%
III 30,5 g	1	1,2	100 ⁺	-	-
	2	3,6	100 ⁺	-	-
	3	4,0	100 ⁺	-	-
	4	3,7	100 ⁺	-	-
	5	3,6	100 ⁺	-	-
	6	3,7	98,8	0,5	0,7
	7	4,3	71	1	28
	8	5,2	22	0,2	77,8
	9	1,2	-	-	100 ⁺)
IV 41,6 g	1	1,7	99,8	0,2	-
	2	3,5	98,8	1	0,2
	3	4,2	71	1	28
	4	5,8	12	0,3	87,7
	5	6,1	-	-	100 ⁺)
	6	6,4	-	-	100 ⁺)
	7	6,7	-	-	100 ⁺)
	8	4,7	-	-	100 ⁺)
	9	2,5	-	-	100 ⁺)
V 7,4 g	1	1,9	8,6	-	91,4
	2	5,5	0,5	-	99,5

T a b e l l e 43

Sl.P. Nr.	Y ₂ O ₃ (g)	Tb ₄ O ₇ (g)	Gd ₂ O ₃ (g)
I	24,5	-	-
II	27,18	0,02	-
III	23,04	0,20	7,26
IV	8,02	0,28	33,30
V	0,12	-	7,28

Tabelle 43 zeigt die Verteilung der Erden auf den Säulenpaaren der zweiten Trennstufe.

c.) Diskussion der Ergebnisse.

Erwartungsgemäß fielen beide Haupterden in beträchtlichen Mengen rein an. In 29 von 37 Fraktionen konnten die Erden in einer Reinheit von über 99,5 % gewonnen werden. Im einzelnen wurden folgende Ergebnisse erzielt:

T a b e l l e 44

Erde	Maxim. Anr.	B	Menge >99% (g)	>99,5% (g)	rein (g)	insges. (g)
Y	100	1,4	-	5,2	64,3	69,5
Tb	1	10	-	-	-	-
Gd	100	3,8	-	5,5	27,6	33,1

Es wurden somit insgesamt 102,6 g Erden, das sind 78 % der Ausgangssubstanz in praktisch reiner Form gewonnen. Insbesondere fielen 69,5 g Y (84 % des eingesetzten) sowie 33,1 g Gd (69 % seines Ansatzes) in einer Reinheit von über 99,5 % an.

VIII. Die Reindarstellung der ungeradzahligen Yttererden.

Die Trennung der 1. Gruppe.

Der Vorteil der Ionenaustauschmethode zur Trennung Seltener Erden gegenüber den klassischen Verfahren wurde anfangs vor allem an den Ceriterden demonstriert. Im Laufe der Weiterentwicklung konnte diese Methode von einigen Forschern auf die Yttererden ausgedehnt werden. Von den Arbeiten, die sich mit der weit schwierigeren Trennung derselben befaßten, sind die von F. H. S p e d d i n g ⁴¹⁾⁶¹⁾, J. L o r i e r s ⁵²⁾⁵³⁾ und J. K. M a r s h ⁷⁸⁾ hervorzuheben.

Im Rahmen unserer Arbeiten konnten einige Yttererden aus Gadolinit im ersten Durchlauf in teilweise beträchtlichen Mengen rein gewonnen werden (Kap. VI, Kap. VII). Als bedeutend schwieriger erwies sich die Abtrennung und Reindarstellung der ungeradzahligen Yttererden, da sie in den Ausgangsgemischen in relativ geringen Konzentrationen enthalten waren. Sie gelingt hingegen verhältnismäßig leicht durch Anwendung unserer Zwei-Stufen-Eluiermethode. Die dabei angewendeten optimalen Trennbedingungen wurden im ersten Teil der vorliegenden Arbeit durch rein empirische Versuche ermittelt. Im folgenden soll die Überlegenheit der Trennmethode für die Darstellung der Yttererden

deutlich gemacht werden.

1.) Die Darstellung des Lutetiums. Abtrennung von Yb.

a.) Allgemeine Versuchsdaten.

Die bei den zweistufigen Teilen von Gadolinittrennungen angefallenen Fraktionen mit mehr als 50% Lu-Gehalt wurden zusammengefaßt. Das erhaltene Gemisch hatte dann folgende Zusammensetzung:

Lu: 55,6 M-%; Yb: 44,4 M-%.

Zur Anwendung kam Säulenkombination III. Die Versuchsbedingungen sind auf S. 84 aufgeführt. Das Elutionsmittel wurde für die Umbeladung der 1. Trennstufe und Beladung der zweiten Trennstufe auf p_H 4,5 eingestellt. Für die Elution der 2. Trennstufe wurde Komplexon von p_H 4,0 verwendet.

b.) Ergebnisse.

222,6 g des Oxidgemisches wurden auf der ersten Trennstufe getrennt und auf 7 Säulenpaaren der zweiten Trennstufe fraktioniert. Fraktionsgröße 1 ltr. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:

T a b e l l e 45

Säulen- paar	Frkt. Nr.	Oxid (g)	Lu M-%	Yb M-%
I 32,1 g	1	4,7	100 ⁺	-
	2	6,1	100 ⁺	-
	3	6,4	99,9	0,1
	4	6,4	99,6	0,4
	5	5,8	98	2
	6	2,7	82	18

Forts. auf S. 109

Forts. der Tab. 45

Säulen- paar	Frkt. Nr.	Oxid (g)	Lu M-%	Yb M-%
II 32,7 g	1	4,4	100 ⁺)	-
	2	6,0	99,5	0,5
	3	5,8	96	4
	4	6,6	90,5	9,5
	5	6,7	71	29
	6	3,2	23,5	76,5
III 32,3 g	1	4,4	99,5	0,5
	2	5,9	91,5	8,5
	3	6,6	77	23
	4	6,7	65	35
	5	6,6	34	66
	6	2,1	7,5	92,5
IV 34,0 g	1	3,9	99	1
	2	6,4	87	13
	3	6,3	71	29
	4	6,2	62	38
	5	6,1	45	55
	6	5,1	7,5	92,5
V 34,4 g	1	4,1	97,5	2,5
	2	6,3	84	16
	3	6,4	64	36
	4	6,3	50,5	49,5
	5	6,4	23	77
	6	4,9	2,5	97,5
VI 38,8 g	1	2,8	72	28
	2	6,9	32,5	67,5
	3	7,2	7,5	92,5
	4	6,9	1,9	98,1
	5	6,8	0,6	99,4
	6	6,5	-	100
	7	1,7	-	100 ⁺)
VII 18,3 g	1	3,3	0,5	99,5
	2	6,4	-	100
	3	7,5	-	100 ⁺)
	4	1,1	-	100 ⁺)

T a b e l l e 46

Sl.P. Nr.	Lu ₂ O ₃ (g)	Yb ₂ O ₃ (g)
I	31,5	0,6
II	27,5	5,3
III	21,7	10,6
IV	20,5	13,5
V	18,2	16,2
VI	5,0	33,8
VII	0,02	18,3

Die Verteilung der Erden auf den Säulenpaaren der zweiten Trennstufe geht aus der nebenstehenden Tabelle hervor.

c.) Diskussion der Ergebnisse.

Während die Trennung von Lu und Yb im Zwei-Säulen-Verfahren bisher immer wieder auf Schwierigkeiten stieß, fallen beide Erden nach der Zwei-Stufen-Trennung in reiner Form an. Allerdings sollte Lu nicht wesentlich unter 50% in der Ausgangssubstanz enthalten sein. Im einzelnen wurden folgende Erden praktisch rein gewonnen:

T a b e l l e 47

Erde	Maxim. Anr.	B	Menge >99% (g)	>99,5% (g)	rein (g)	insges. (g)
Lu	100	1,8	3,9	16,8	21,6	42,3
Yb	100	2,3	6,8	3,3	23,2	33,3

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß 34% des eingesetzten Lu und 34% des eingesetzten Yb in einer Reinheit von über 99% erhalten wurden.

2.) Die Darstellung des Thuliums. Abtrennung von Yb und Er.

a.) Allgemeine Versuchsdaten.

Es wurden die bei den zweistufigen Gadolinittrennungen angefallenen Fraktionen mit einem Tm-Gehalt von mehr als 50% zu-

sammengefaßt. Das erhaltene Gemisch hatte dann die folgende Zusammensetzung:

Yb: 7,4 M-%	Er: 25,4 M-%
Tm: 67,2 M-%	Ho: Spuren.

Die Erdenmischung wurde an Säulenkombination III getrennt. Die Versuchsbedingungen waren die gleichen wie im vorigen Versuch. Als p_H der Elutionslösung wurde durchweg p_H 4,5 gewählt.

b.) Ergebnisse.

146,3 g des vorliegenden Oxidgemisches wurden auf 5 Säulenpaaren der zweiten Trennstufe fraktioniert. Fraktionsvolumen 1 ltr. Die erhaltenen Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengefaßt:

T a b e l l e 48

Säulen- paar	Frkt. Nr.	Oxid (g)	Yb M-%	Tm M-%	Er M-%	Ho M-%
I 29,8 g	1	3,8	100 ⁺)	-	-	-
	2	6,4	95	5	-	-
	3	6,0	12	88	-	-
	4	7,0	-	100 ⁺)	-	-
	5	6,4	-	100 ⁺)	-	-
	6	0,2	-	100 ⁺)	-	-
II 29,4 g	1	4,9	7,5	92,5	-	-
	2	6,0	0,3	99,7	-	-
	3	6,2	-	100 ⁺)	-	-
	4	6,6	-	100 ⁺)	-	-
	5	5,2	-	99	1	-
	6	0,5	-	98,5	1,5	-
III 32,3 g	1	4,7	-	100 ⁺)	-	-
	2	6,2	-	100 ⁺)	-	-
	3	6,3	-	100 ⁺)	-	-
	4	6,9	-	99,8	0,2	-
	5	7,5	-	90	10	-
	6	0,7	-	54	46	-
IV 31,4 g	1	4,4	-	100 ⁺)	-	-
	2	6,0	-	99,9	0,1	-
	3	6,6	-	97	3	-
	4	6,9	-	30	70	-
	5	7,1	-	0,4	99,6	-
	6	0,4	-	-	100	-

Forts. der Tab. 48

Säulen- paar	Frkt. Nr.	Oxid (g)	Yb M-%	Tm M-%	Er M-%	Ho M-%
V 23,4 g	1	3,3	-	3,5	96,5	-
	2	6,4	-	0,3	99,7	-
	3	6,8	-	-	100	-
	4	6,5	-	-	100+	-
	5	0,4	-	-	99,7	0,3

T a b e l l e 49

Sl.P. Nr.	Yb ₂ O ₃ (g)	Tm ₂ O ₃ (g)	Er ₂ O ₃ (g)	Ho ₂ O ₃ (g)
I	10,6	19,2	-	-
II	0,4	28,9	0,06	-
III	-	31,2	1,1	-
IV	-	18,9	12,5	-
V	-	0,1	23,3	0,001

Die Verteilung der
den auf den einzelnen
Säulenpaaren der zw
ten Trennstufe (s.
benstehende Tabelle
läßt recht gut den
serordentlich hohen
Trenneffekt dieses
suches erkennen.

c.) Diskussion der Ergebnisse.

Von allen bisher durchgeführten Trennungen zeigt die vorstehende wohl die besten Ergebnisse. So konnten neben der Haupte Erde Tm auch die in wesentlich geringerer Konzentration vorhandenen Nebenbestandteile Yb und Er in reiner Form gewonnen werden. Die Zahl der Mischfraktionen mit einem Gehalt der Hauptbestandteile unterhalb 99% war auf ein Minimum reduziert (9 von 29). Selbst bei Vorgabe idealer Bedingungen könnte der Trenneffekt kaum gesteigert werden. In untenstehender Tabelle sind die rein erhaltenen Erden nochmals zusammengestellt:

T a b e l l e 50

Erde	Maxim. Anr.	B	Menge >99% (g)	>99,5% (g)	rein (g)	insges. (g)
Yb	100	13,5	-	-	3,8	3,8
Tm	100	1,5	5,2	12,9	54,0	72,1
Er	100	3,9	-	13,9	13,7	27,6

Nach vorstehender Tabelle konnten 34,5% des eingesetzten Yb 73,3% des vorhandenen Tm und 75% des gesamten Er in einer Reinheit von über 99% gewonnen werden. Insgesamt wurden 103,5 g das sind etwa 71% des Ansatzes in praktisch reiner Form erhalten.

3.) Die Trennung des Ho von Er und Dy.

a.) Allgemeine Versuchsdaten.

Für diese Untergruppen wurden die bei den zweistufigen Teilen von Gadolinittrennungen sowie die bei der Trennung der 2. Gruppe erhaltenen Fraktionen mit einem Ho-Gehalt über 45% zusammengefaßt. Das resultierende Gemisch hatte dann die Zusammensetzung:

Er: 15,5 M-%;	Dy: 29,3 M-%;
Ho: 54,2 M-%;	Tb: Spuren.

Als Apparatur diente Säulenkombination III. Die Trennbedingungen sind die gleichen wie im vorhergehenden Versuch. Für die Umbeladung der ersten Stufe und Beladung der zweiten Stufe wurde die Komplexonlösung auf p_H 5,5 eingestellt. Als Elutions- p_H für die zweite Trennstufe wurde p_H 4,5 gewählt.

b.) Ergebnisse.

117 g des Gemisches wurden auf der ersten Trennstufe vorge trennt und auf 4 nachfolgenden Säulenpaaren der zweiten Trennstufe fraktioniert. Um einen möglichst großen Teil des Ho - Bandes geschlossen auf eine Säule zu bringen und damit die Ausbeute an Ho evtl. zu steigern, wurde das zweite Säulenpaar der zweiten Trennstufe zur Hälfte überbeladen. Die Fraktionsgröße betrug für Paar I 2 ltr., für die übrigen Paare 1 ltr. Die folgende Tabelle zeigt den Elutionsverlauf:

T a b e l l e 51

Säulen- paar	Frkt. Nr.	Oxid (g)	Er M-%	Ho M-%	Dy M-%	Tb M-%
I 27,7 g	1	6,2	99,7	0,3	-	-
	2	9,9	94	6	-	-
	3	9,9	14,5	85	0,5	-
	4	1,7	0,1	91,9	8	-
II 44,3 g	1	2,5	49	50,5	0,5	-
	2	4,5	13	86	1	-
	3	4,3	6	91,5	2,5	-
	4	4,3	4	92	4	-
	5	4,5	2,5	90,5	7	-
	6	4,5	2	89	9	-
	7	4,4	1	88	11	-
	8	4,4	0,5	85,5	14	-
	9	4,4	0,1	81,9	18	-
	10	4,4	-	60	40	-
	11	2,1	-	26	74	-
III 26,1 g	1	2,2	1,5	95,5	3	-
	2	4,4	0,3	90,7	9	-
	3	4,4	-	71	29	-
	4	4,4	-	61,5	38,5	-
	5	4,7	-	44	56	-
	6	4,6	-	13	87	-
	7	1,4	-	3	97	-
IV 18,9 g	1	2,0	1,5	62,5	36	-
	2	4,2	-	30	70	-
	3	4,4	-	4	96	-
	4	4,4	-	1	99	-
	5	3,9	-	0,1	99,8	0,1

Die Verteilung der Erden auf den Säulenpaaren der zweiten Trennstufe geht aus der folgenden Tabelle hervor:

T a b e l l e 52

Säulen- paar	Er ₂ O ₃ (g)	Ho ₂ O ₃ (g)	Dy ₂ O ₃ (g)	Tb ₄ O ₇ (g)
I	17,0	10,6	0,2	-
II	2,5	35,6	6,2	-
III	0,04	14,7	11,4	-
IV	0,03	2,8	16,1	0,008

c.) Diskussion der Ergebnisse.

Von allen bisher durchgeführten Trennungen zeigte die vorstehende die weitaus schlechtesten Ergebnisse. So genügte eine Anreicherung des Ho auf 55% in der Ausgangssubstanz zur Reingewinnung desselben offenbar nicht. Der Durchbruch des Dy erfolgte schon ehe das gesamte Er eluiert war. Während bei anderen Trennversuchen eine gute Abtrennung des Er stattfand, zog es sich hier in kleinen Anteilen über eine große Zahl von Fraktionen hin. Es handelt sich bei dieser Untergruppe um eine nur sehr schwierig zu trennende Triade. Er und Dy konnten in geringen Mengen gewonnen werden, Ho dagegen nicht. Es wurde lediglich hoch angereichert. Die folgende Tabelle zeigt die im einzelnen erhaltenen Mengen praktisch reiner Erden.

T a b e l l e 53

Erde	Maxim. Anr.	B	Menge >99% (g)
Er	99,7	6,0	6,2
Ho	95,5	1,8	-
Dy	99,8	3,4	8,3

Nach nebenstehender Tabelle konnten nur 32 % des eingesetzten Er und 25 % des anfangs vorhandenen Dy in einer Reinheit von über 99 % gewonnen werden.

Die jeweiligen Kopffractionen, welche den größten Teil des Erbiums, sowie die Schwanzfractionen, die als Hauptbestandteil Dysprosium enthielten, wurden abgesondert und die restlichen Fractionen zusammengefaßt. Wir erhielten so ein Gemisch, welches in bezug auf Holmium noch stärker angereichert war als das vorhergehende:

Er: 6,8 M-%; Ho: 77,2 M-%; Dy: 16,0 M-%.

Mit diesem Gemisch wurde die Trennung wiederholt. Der Elutionsverlauf geht aus der folgenden Tabelle 54 hervor.

Wie die Auswertung zeigt, findet trotz der äußerst günstigen Zusammensetzung in bezug auf Ho wiederum eine weitreichen-

de Verschleppung des Er sowie ein früher Durchbruch des Dy statt. Die Trennung unterscheidet sich deshalb nicht wesentlich von der vorhergehenden.

T a b e l l e 54

Säulen- paar	Frkt. Nr.	Oxid (g)	Er M-%	Ho M-%	Dy M-%
I 25,9 g	1	3,9	75	25	-
	2	6,6	23,5	76,5	-
	3	6,7	3	96,5	0,5
	4	6,6	0,3	96,2	3,5
	5	2,1	-	87	13
II 26,1 g	1	3,3	7	92,5	0,5
	2	6,5	1	97,5	1,5
	3	6,6	0,1	94,9	5
	4	6,6	-	86	14
	5	3,1	-	62	38
III 21,3	1	4,4	0,1	94,9	5
	2	6,6	-	77,5	22,5
	3	6,6	-	43	57
	4	3,7	-	16	84

Auf Grund des sehr geringen Gehaltes von Er und Dy konnten von vornherein diese Erden nicht rein erwartet werden. Er wurde zwar auf 75% und Dy auf 84% angereichert, das Ho fiel jedoch in reiner Form nicht an. Wir erhielten lediglich etwa 52% des eingesetzten Ho (ca. 30 g) in einer Reinheit von über 95%. Eine Trennung der untersuchten Triade ist deshalb - wenigstens bei Anwendung von NTE als Elutionsmittel - sehr schwierig.

4.) Die Abtrennung des Terbioms von den leichteren Yttererden.

a.) Allgemeine Versuchsdaten.

Dieser Untergruppe wurden die bei der Trennung der 3. Gruppe angefallenen Fraktionen mit einem Tb-Gehalt von etwa 20% zu-

geteilt. Wir erhielten 84,7 g eines Gemisches folgender Zusammensetzung:

Ho: Spuren; Tb: 16,8 M-%; Y: 36,3 M-%.
Dy: 43,4 M-%; Gd: 3,5 M-%;

Das Gemisch wurde auf Säulenkombination III getrennt. Für die Umbeladung der ersten und Beladung der zweiten Trennstufe wurde Elutionsmittel von p_H 5,5 benutzt. Als Elutions- p_H für die zweite Trennstufe wählten wir 5,0.

b.) Ergebnisse.

Das Gemisch wurde auf 4 Säulenpaaren der 2. Trennstufe fraktioniert. Fraktionsgröße 1 ltr. Der Elutionsverlauf ist aus Tabelle 55 ersichtlich.

T a b e l l e 55

Säulen- paar	Frkt. Nr.	Oxid (g)	Ho M-%	Dy M-%	Tb M-%	Gd M-%	Y M-%
I 27,5 g	1	2,4	0,3	99,7	-	-	-
	2	6,7	0,1	99,8	0,1	-	-
	3	6,8	-	99,2	0,8	-	-
	4	7,3	-	95	5	-	-
	5	4,3	-	65	35	-	-
II 30,0 g	1	5,4	-	98	2	-	-
	2	7,0	-	79	21	-	-
	3	6,8	-	34	66	-	-
	4	7,3	-	5	95	-	-
	5	3,0	-	0,6	98,4	1	-
III 26,0 g	1	4,5	-	2	82	9	7
	2	5,6	-	-	14,5	27,5	68
	3	5,1	-	-	3	12	85
	4	4,3	-	-	-	1	99
	5	4,3	-	-	-	0,5	99,5
	6	2,2	-	-	-	0,2	99,8
IV	1	1,2	-	-	-	0,5	99,5

Die Verteilung der Erden auf den Säulenpaaren der zweiten Trennstufe ist aus Tabelle 56 ersichtlich.

T a b e l l e 56

Sl.P. Nr.	Ho ₂ O ₃ (g)	Dy ₂ O ₃ (g)	Tb ₄ O ₇ (g)	Gd ₂ O ₃ (g)	Y ₂ O ₃ (g)
I	0,01	24,8	3,1	-	-
II	-	11,3	18,6	0,01	-
III	-	0,05	6,2	2,7	17,0
IV	-	-	-	0,01	1,2

c.) Diskussion der Ergebnisse.

Während die Trennung dieser Elementgruppe allen Autoren bei Anwendung von ADTE sehr große Schwierigkeiten bereitete, erweist sie sich nach unserer Methode bei Verwendung von NTE als relativ leicht und erfolgreich. So wurden Dy und Y in praktisch reiner Form gewonnen, das nur in geringer Menge in der Ausgangssubstanz vorkommende Tb auf über 95%, in einer Fraktion sogar über 98% angereichert. Seine Abtrennung von den leichteren Yttererden Gd und Y ist als sehr gut zu bezeichnen. Im einzelnen wurden erhalten:

Dy >99%: 15,9 g, das sind etwa 44% des eingesetzten Dy₂O₃

Tb >95%: 10,8 g, das sind etwa 39% des eingesetzten Tb₄O₇

Y >99%: 12,0 g, das sind etwa 66% des eingesetzten Y₂O₃

Insgesamt wurden 51,4 g entsprechend 61% des Ansatzes in einer Reinheit von über 95% gewonnen. Davon fielen ca. 27,5 g Erden in praktisch reiner Form an.

IX. Ein allgemeines Trennschema für die Aufarbeitung von
Gadolinit nach der Zwei-Stufen-Eluiermethode.

Im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit konnten mit Hilfe einer Zwei-Stufen-Eluiermethode mehrere Yttererden aus Gadolinit gewonnen werden. Zur Trennung eines 10 kg-Ansatzes (entsprechend 30 bis 40 kg Aufschlußgut) Seltener Erden wird das folgende Fraktionierschema empfohlen:

- 1.) Zur weitgehenden Anreicherung und Abtrennung der schweren Yttererden von Yttrium und den Ceriterden sowie ihrer teilweisen Reingewinnung werden die aus der Entwicklersäule (Säulenkombination I) austretenden Komplexlösungen direkt auf eine zweite Trennstufe geleitet und von hier eluiert (Kap. VI/2c). Innerhalb dieser ersten Gruppe, der Gruppe der schweren Yttererden, wird ein Teil des Lu in den Kopffractionen rein gewonnen, ein großer Teil im Gemisch mit Yb angereichert. Während Tm auf über 80% gebracht werden kann, fallen beträchtliche Mengen an Yb, Er und Y in reiner Form an. Dy und Ho schließlich können ebenfalls weitgehend angereichert werden.

Da ab dem 6. Säulenpaar der zweiten Trennstufe der Anteil des auf die Säulen gebrachten Y_2O_3 ständig wächst und - abgesehen von diesem - zunächst kaum reine Erden zu erwarten sind, wird die Zwei-Stufen-Trennung hier abgebrochen. Dies ist bei etwa 10% entsprechend 1 kg des Ansatzes der Fall. Die restlichen Yttererden, die im Gemisch mit überwiegendem Anteil von Y erscheinenden Elemente Dy, Tb und Gd sowie die Ceriterden werden danach im Zwei-Säulen-Verfahren rasch von der Entwicklersäule eluiert.

- 2.) Die so gewonnenen Fraktionen werden zur weiteren Trennung zweckmäßig in Gruppen zusammengefaßt:

2. Gruppe: Er-Ho-Dy-Tb-Gd-Y (Gruppe der leichteren Yttererden)

3. Gruppe: Dy-Tb-Gd-Y-(Sm) (Gd-Ecke, links)

4. Gruppe: (Tb)-Gd-Y-Sm (Gd-Ecke, rechts).

Die uns weniger interessierenden Ceriterden bilden die nächsten Gruppen:

5. Gruppe: Y-Sm-Nd (bis 90%) (schwere Ceriterden)

6. Gruppe: Nd-Pr-Ce (leichte Ceriterden)

7. Gruppe: Ce-La.

Die Zusammensetzungen der interessierenden Ytterer-Hauptgruppen sind etwa folgende:

<u>2. Gruppe</u>	<u>3. Gruppe</u>	<u>4. Gruppe</u>
Er: 15 %	Dy: 8 %	Gd: 9 %
Ho: 3 %	Tb: 1 %	Y : 85 %
Dy: 10 %	Gd: 3 %	Sm: 6 %
Tb: 0,3 %	Y : 87,5 %	
Gd: 0,7 %	Sm: 0,5 %	
Y : 71 %		

Zur Gewinnung der für die Trennung und Reindarstellung der einzelnen Yttererden, speziell der ungeradzahligen und Gd, notwendigen angereicherten Ausgangsgemische (Untergruppen) werden diese Gruppen einzeln in Form von 2 kg Ansätzen nach der Zwei-Stufen-Methode getrennt. Die Erfolgsaussichten für diese Trennungen sind als gut zu bezeichnen. Zu einem großen Teil werden dabei schon reine Erden in beträchtlichen Mengen erhalten. Die Trennungen sind in Kap. VII/2-4 beschrieben und diskutiert.

- 3.) Bei der hier vorgeschlagenen Arbeitsweise erhält man neben großen Mengen reiner Erden auch Fraktionen von zwei oder drei Bestandteilen mit hohem Ausgangsgehalt jeder beliebigen Erde. Während die Ceriterden den obigen Gemischen zugeteilt werden, können die Yttererden-Fraktionen in gesonderten Untergruppen zusammengefaßt werden. Diese Gemische lassen sich - abgesehen von der schwierig zu trennenden Triade Er-Ho-Dy - in kleineren Ansätzen schnell und leicht nach der Zwei-Stufen-Eluiermethode mit großen

Erfolgsaussichten trennen. Die Erfassungsgrenzen für die Gemische werden in bezug auf jede einzelne Erde je nach Trennbarkeit und Anreicherung gewählt. Sie liegen bei folgenden Erdgehalten:

a.) Lu (+ Yb)	Erfassungsgrenze ab	45 %
b.) Yb (+ Lu,Tm)	" "	50 %
c.) Tm (+ Yb,Er)	" "	45 %
d.) Er (+ Tm,Ho)	" "	50 %
e.) Ho (+ Er,Dy)	" "	45 %
f.) Dy (+ Ho,Tb)	" "	50 %
g.) Tb (+ Dy,Gd,Y)	" "	20 %
h.) Gd (+ Tb,Y,Sm)	" "	30 %.

Die Trennung und Darstellung der selteneren und im allgemeinen schwerer trennbaren ungeradzahligen Yttererden wurde in Kap. VIII beschrieben. Bei diesen Trennungen fallen die geradzahligen Elemente fast immer automatisch in reiner Form an. So erhielten wir neben Lu, Tm, Ho (>95%) und Tb auch stets deren geradzahligen Nachbarerden.

Die Trennung der Mischungen mit irgendeiner geradzahligen Haupterde (b.), d.), f.)), stellt kein großes Problem mehr dar. So konnten wir in hier nicht beschriebenen Trennungsgängen praktisch reines Yb, Er und Dy in kg-Mengen gewinnen.

Eine Kurzübersicht des auf den vorstehenden Seiten dargelegten Trennschemas ist auf Seite 122 wiedergegeben.

X. Diskussion.

1.) Über die Trennung Seltener Erden in zwei Trennstufen.

Im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit wurden Trennversuche an einer "zweistufigen" Apparatur durchgeführt. Wie aus den Ergebnissen hervorgeht, ist der damit erzielte Trenneffekt unvergleichlich höher als bei früheren Versuchen. Die Tatsache, daß selbst in größerem Maßstab im allgemeinen 30 - 40 %, in einigen Fällen sogar über 60 und 70 % aller zur Trennung eingesetzten Erden in praktisch reiner Form gewonnen werden konnten, spricht für diese Trennmethode. Während die Reindarstellung einer Komponente, welche in einem Ausgangsgemisch nur zu etwa 10 - 20 % vorhanden war, mit Hilfe des Zwei-Säulen-Verfahrens bisher kaum möglich war, wird sie in vielen Fällen durch Anwendung des zweistufigen Trennverfahrens spielend erreicht. Da der Arbeitsaufwand zudem nicht größer ist als bei einstufigen Trennprozessen, ist für künftige Trennungen - auch in größerem Maßstab - die zweistufige Trennmethode vorzuziehen. Durch Gegenüberstellung mit den Ergebnissen anderer Autoren sei dies deutlich gemacht:

a.) J. L o r i e r s ⁵²⁾⁵³⁾, der nach dem Ionenaustauschverfahren die Trennung der Yttererden mittels ADTE in größerem Maßstab versuchte, erhielt im ersten Durchlauf keine reinen Erden. Die Gewinnung reichlicher binärer und tertiärer Gemische machte es möglich, nach drei oder gar vier aufeinanderfolgenden Trennungen die einzelnen Yttererden in nennenswerten Mengen rein zu erhalten. Bei unserer Trennmethode fallen demgegenüber bereits im ersten Durchlauf ausgehend von Rohgadolinit reine Yttererden an. Oft bedarf es nur einer einzigen Trennung zusammengefaßter Fraktionen, um diese oder jene Erde in ausreichendem Maße zu erhalten.

b.) Seit 1937 arbeiten W. F i s c h e r und Mitarbeiter ²⁵⁾ an einem Trennverfahren für die Aufarbeitung von Erdenmischungen in größerem Maßstab auf der Basis der Verteilung zwischen zwei Lösungsmitteln. Auf Grund der zum Teil ausgezeichneten Er-

gebnisse zogen sie dieses Fraktionierverfahren im präparativen Maßstab dem Ionenaustauschverfahren vor. So trennten sie zum Beispiel 1 kg eines Ceriterden-Gemisches mit einem Durchsatz von 9500 ltr. Äther in einer Gesamtbetriebszeit von 1200 Stunden und erhielten Spitzenanreicherungen von über 90 %. Die meisten Fraktionen enthielten zwei und mehr Bestandteile. Wir sind in der Lage, in der gleichen Laufzeit die etwa drei- bis fünffache Menge zu trennen, wobei die Anreicherungen im allgemeinen höher liegen. Die verbesserte Ionenaustauschmethode erscheint uns deshalb auch im präparativen Maßstab überlegen.

2.) Spezielle Ergebnisse der Zwei-Stufen-Elution in großem Maßstab.

a.) Die Trennung der leichteren Yttererden (2. Gruppe).

Die Zerlegung eines Yttererden-Gemisches im präparativen Maßstab wurde auf den Seiten 96 - 98 behandelt und diskutiert. Die Ergebnisse sind als sehr gut zu bezeichnen. Insbesondere erweist sich die Abtrennung des in überwiegendem Maße vorhandenen Yttriums als leicht und praktisch vollkommen. So konnten 75 % des Yttriums in einer Reinheit von über 99 % gewonnen werden. Daneben fielen noch größere Mengen Dy und Er (etwa 79 % des ursprünglich vorhandenen) in praktisch reiner Form an.

Bei der Trennung eines ähnlichen Gemisches durch W. F. Ischer und Mitarbeiter ²⁵⁾ konnte zwar die überwiegende Menge des Y auf über 90 - 98 % angereichert werden, die Yttererden führenden Fraktionen waren jedoch sämtlich nicht rein sondern enthielten meist drei und mehr Komponenten. Als besonders schwierig erwies sich hier die Trennung von Dy und Y.

b.) Die Trennung der Elemente der Gadolinium-Ecke (3. und 4. Gruppe).

Den überwiegenden Bestandteil aller natürlichen Yttererd-Vorkommen stellt das Yttrium dar, welches in ihnen mit meist über

50 % enthalten ist. Es ist deshalb bei der Trennung und Reindarstellung Seltener Erden nach der Ionenaustauschmethode ein sehr störender Bestandteil. Besonders die Abtrennung der unmittelbar vor oder nach dem Y eluierten Erden wie Dy und Tb (bei ADTE) sowie Gd und Sm (bei NTE) ist mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden. Die weitgehende Entfernung des Y vor der eigentlichen Erdentrennung ist deshalb sehr wünschenswert. Verhältnismäßig leicht kommt man dabei mit einem von W. Fischer und Mitarbeitern ⁸¹⁾ entwickelten Verfahren zum Ziel. Es beruht auf einer mehrstufigen fraktionierten Fällung der Seltenen Erden aus salpetersauren Lösungen mit Ammoniumbikarbonat. Das leichter lösliche Y-Karbonat läßt sich dabei zu etwa 80 % abtrennen. Im labormäßigen Maßstab ist dabei ein erheblicher Arbeitsaufwand nötig. Da uns das Verhalten des Yttriums bei zweistufigen Ionenaustauschprozessen im größeren Maßstab interessierte, wurde von uns auf eine vorherige Abtrennung desselben bewußt verzichtet.

Wir stellten fest, daß beim Übergang zu den Y-reicheren Gemischen aus Gadolinit, besonders innerhalb der Gd-Ecke, der Schwierigkeitsgrad der Trennung wächst. W. Noddack und G. Oertel ⁷³⁾ konnten die Gleichgewichtskonstanten der Austauschreaktion



bestimmen. Ihre Größen stellen gut vergleichbare Maße für die Trennbarkeit zweier bei der Elution aufeinanderfolgender Erden dar. Während dabei die Trennung von La-Ce mit einem log K-Wert von 0,64 sowie diejenigen von Ce-Pr (0,36) oder Pr-Nd (0,35) noch relativ leicht sind, gestalten sie sich bei den Elementpaaren Lu-Yb (0,29), Tb-Dy (0,29) und Nd-Sm (0,28) schon schwieriger. Ungewöhnlich erschwert aber zeigt sich eine Trennung der Elemente der Gadolinium-Ecke Gd-Y-Sm. Hier durchlaufen die Gleichgewichtskonstanten bei Gd-Y mit einem log K-Wert von 0,07 ein krasses Minimum. Die Ursache dieses Verhaltens ist in der nur kleinen Differenz der Komplexstabilitäten dieser Elemente zu suchen. Ihre Affinitäten zeigen normalen Verlauf.

Auf diese Weise erklärt sich auch der sinkende Trenneffekt beim Übergang von der zweiten zur vierten Gruppe, Während bei der 3. Gruppe 36 % (bzw. 41 % des Y) der eingesetzten Erden in einer Reinheit von über 99 % erhalten wurden, kamen die bei der Trennung der 4. Gruppe gewonnenen Erden nicht über 9 % des Ansatzes hinaus. Diese Erscheinung hängt unzweifelbar mit der außergewöhnlich dichten Elutionsfolge der Elemente Gd und Y zusammen. So traten vor allem bei der Trennung der 4. Gruppe sehr viele Mischfraktionen Gd-Y mit hohen Y-Gehalten auf. Der Trenneffekt in dieser Gruppe entsprach demnach nicht ganz unseren Erwartungen. Eine Trennung mit Trilon BS, wobei das Y also in Richtung der Yttererden verschoben würde, könnte hier Vorteile erbringen.

c.) Über die Reindarstellung von Gd nach der Zwei-Stufen-Trennmethode.

Die Trennung eines Gd-Y-Gemisches mittels NTE brächte im Hinblick auf die Reindarstellung von Gd nur schlechte Resultate. Selbst bei Anwendung der zweistufigen Trennmethode wäre kaum reines Gadolinium zu erwarten. Als sehr zweckmäßig erwies sich deshalb die Anwendung von ADTE zur Trennung dieses Erdenpaares, wie sie in Kap. X/4B beschrieben wurde. Da das Elutionsmaximum des Yttriums in Richtung der Yttererden verschoben wurde, konnte der größte Teil desselben in reiner Form abgetrennt werden, ehe Gadolinium in merklichen Mengen im Eluat erschien. Die Anwendung der zweistufigen Trennmethode zeigte sich auch hier außerordentlich wirksam. So konnten bei einer minimalen Anzahl von Mischfraktionen nahezu 80 % aller im Ausgangsgemisch enthaltenen Erden rein gewonnen werden.

Zum Vergleich seien einstufige Trennungen, die von J. K. Marsh⁷⁸⁾ und F. H. Spedding⁶¹⁾ im Hinblick auf die Darstellung von Gd durchgeführt wurden, unseren Ergebnissen gegenübergestellt:

T a b e l l e 57

Autor	Ausg.-Geh. (%)	Menge (g)	Gew. Menge (g)	Menge in % d. Th.
F. H. Spedding	46	31,8	11,5	36
J. K. Marsh	50	59	41	69

Eigene Versuche	27	48	33	69

3. Die Abtrennung und Reingewinnung der ungeradzahligen Yttererden.

a.) Die Trennung Lu-Yb.

Bisher galt das Erdenpaar Lu-Yb für besonders schwer trennbar. Selbst bei Anwendung von ADTE und Cu^{++} als zurückhaltendes Ion konnte F. H. S p e d d i n g ⁶¹⁾ wenig befriedigende Ergebnisse erzielen. Sein Trennversuch stellte immerhin einen Fortschritt in der damaligen Entwicklung der Trennung Seltener Erden dar. Im Rahmen einer Tm-Trennung erhielt J. K. M a r s h ⁷⁸⁾ ebenfalls nennenswerte Mengen an Lu.

Die Nutzeffekte der bisher in unserem Institut durchgeführten Trennversuche von Lu-Yb waren äußerst gering (siehe Teil I). Erst die Anwendung der zweistufigen Trennmethode auf die Trennung dieses Erdenpaares erbrachte den gewünschten Erfolg. Die nachfolgende Übersicht verdeutlicht die Überlegenheit der neuen Trennmethode gegenüber einstufigen Prozessen. Zum Vergleich wurden Ergebnisse des ersten Teiles der vorliegenden Arbeit sowie die von F. H. S p e d d i n g erzielten herangezogen.

T a b e l l e 58

Erde	Verfahren	Ausg.Geh. (%)	Maxim. Anr. (%)	Ausg. Menge (g)	Gew.Men- ge (>99%) (g)	Menge i. % d. Th. (%)
Lu	einstufig	21	54	5,2	-	0
	Spedding ⁺)	53	99,8	28,4	6,1	21
	zweistufig	55,6	100	124,3	42,3	34
Yb	einstufig	79	99,5	19,6	0,8	4
	Spedding ⁺)	33	99,5	17,5	4,6	26
	zweistufig	44,4	100	98,3	33,3	34

⁺) 14 % der Ausgangssubstanz entfielen auf Tm und geringe Mengen Er, welche aber nicht rein gewonnen werden konnten.

b.) Die Trennung von Yb-Tm-Er.

Obwohl Tm mit ungeradzahliger Ordnungszahl zu den seltensten Erden gehört, ist es doch relativ leicht zu erhalten. Die log K-Werte für die in X/2b aufgezeigte Austauschreaktion sind hier für die Erdenpaare Yb-Tm und Tm-Er mit 0,34 bzw. 0,36 am höchsten, wenn man von den noch leichter zu trennenden Paaren La-Ce und Ce-Pr absieht. So erhielt J. L o r r i e r s ⁵³⁾ mit Hilfe einer Reihenschaltung von Austauschersäulen das im natürlichen Monazit zu nur 0,03 % vorkommende Tm zunächst durch fraktionierte Fällung sodann durch Anwendung des Ionenaustauschverfahrens derart angereichert, daß er in der letzten Trennung etwa 1 g Tm in einer Reinheit von über 99,5 % gewinnen konnte.

Im ersten Durchlauf gelang uns aus Rohgadolinit bereits eine Tm-Anreicherung von über 85 %. Bei der darauffolgenden Feintrennung konnten von uns über 70 % des eingesetzten Tm in einer Reinheit von über 99 % gewonnen werden.

J. K. M a r s h ⁷⁸⁾ konnte hinsichtlich des Tm ebenfalls befriedigende Ergebnisse erzielen.

c.) Die Abtrennung des Ho von Er und Dy.

Die log K-Werte der Austauschreaktion II liegen für die Erdenpaare Er-Ho und Ho-Dy sehr günstig (0,34). Die Trennung dieser Elemente an Ionenaustauschern mittels NTE sollte somit auf keine großen Schwierigkeiten stoßen. Die praktischen Trennversuche hingegen ergeben einen völlig anderen Befund. Wir konnten zwar den größten Teil des eingesetzten Ho auf über 90 % (in der Spitze 97,5 %) anreichern, eine Reingewinnung desselben war uns jedoch trotz günstiger Ausgangszusammensetzung nicht möglich. So verhinderten eine lange Verschleppung des Er und ein früher Durchbruch des Dy das Anfallen reiner Fraktionen.

F. H. S p e d d i n g ⁴¹⁾ erhielt bei Anwendung der Zitratmethode (0,1%-ige Lösung) auf diese Elementgruppe ausgezeichnete Ergebnisse. Er konnte etwa 50 % des eingesetzten Ho bei einem Ausgangsgehalt von 56 % gewinnen. Für diese ungewöhnlich schwer trennbare Triade erweist sich die Zitratmethode demnach überlegen. Auch die Anwendung von ADTE zur Trennung von Mischungen mit hohen Ho-Gehalten scheint bessere Ergebnisse zu erbringen (J. K. M a r s h ⁷⁸⁾).

d.) Die Abtrennung des Tb.

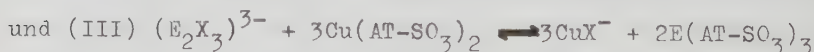
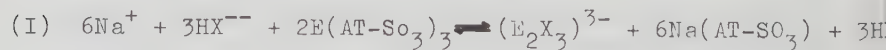
Die Trennung der Terbinerden bereitete bisher bei Anwendung von ADTE große Schwierigkeiten. Zwar konnten F. H. S p e d d i n g ⁶¹⁾ und J. K. M a r s h ⁷⁸⁾ recht gute Ergebnisse erzielen, doch lag dies einerseits an dem außerordentlich hohen Tb-Gehalt (70 %) ihrer Ausgangssubstanzen, andererseits war der größte Teil des Y vorher durch einen basischen Nitratprozeß entfernt worden. Für stark Y-haltige Tb-Gemische halten wir dagegen die Anwendung der Zwei-Stufen-Fluiermethode verbunden mit der von NTE für vorteilhafter, da das Y-Maximum so weiter nach den Ceriterden verschoben wird. Die Ergebnisse unserer Versuche konnten restlos befriedigen. Obwohl Tb in der Ausgangssubstanz nur zu etwa 17 % enthalten war, wurden bereits im ersten Durchlauf ca. 40 % desselben auf über 95 % angereichert. Daneben fielen noch beträchtliche Mengen an Dy und Y in praktisch reiner Form an.

4.) Die Elutionsfolge der Seltenen Erden, insbesondere die Stellung des Yttriums.

Aus der Lage der Anreicherungsmaxima der von uns getrennten Seltenen Erden, die aus den Elutionsdiagrammen zu ersehen sind, geht die Elutionsreihenfolge eindeutig hervor. So wurden die Erden aus den Gemischen in der Reihenfolge Lu, Yb, Tm, Er, Ho, Dy, Tb, (Gd, Y), Sm, Nd, Pr, Ce, La von den Austauschersäulen eluiert. Wie bekannt, hängt die Affinität eines Stoffes zum Austauscher von der Wertigkeit seines Ions sowie vom Radius desselben ab. Demzufolge ordnet sich das Y in die Reihe der Affinitätskonstanten zwischen Dy und Ho ein. In der Reihe der Stabilitätskonstanten der gebildeten NTE-Komplexe ist es dagegen zwischen Sm und Eu zu finden. Bezüglich des Yttriums verhalten sich beide Daten deshalb nicht streng komplementär, das heißt, in der Elutionsfolge muß eine Verschiebung eintreten.

Bei der Trennung der leichteren Yttererden durch L. H o l l e c k und L. H a r t i n g e r ⁸²⁾ trat das Yttrium nicht wie vorausgesehen gemäß seiner Affinität zwischen Ho und Dy sondern in den Endfraktionen auf. Bei der Trennung Y-haltiger Ceriterden wurde dasselbe zwischen Gd und den zugesetzten Ceriterden eluiert. Obengenannte Autoren vertraten deshalb die Ansicht, daß das Y bezüglich seiner Elutionsfolge zwischen Gd und Sm einzuordnen sei.

W. N o d d a c k und G. O e r t e l ⁷³⁾ konnten die Gleichgewichtskonstanten der Austauschreaktionen I und III



bestimmen. Ihre größenordnungsmäßige Reihenfolge sollte die Elutionsfolge angeben. Hier kam das Y zwischen Tb und Gd zu stehen. Im Gegensatz zu L. H o l l e c k und L. H a r t i n g e r erhielten W. N o d d a c k und G. O e r t e l auch bei ihren praktischen Trennversuchen die Elutionsfolge -Tb-Y-Gd-Sm-.

Die einstufigen Trennversuche der vorliegenden Arbeit scheinen diesen Befund zunächst eindrucksvoll zu bestätigen, brachten sie doch größere Mengen von reinem Yttrium, ehe der Gd - Gehalt in den einzelnen Fraktionen überhaupt nennenswert anstieg. Vgl. dazu S. 54 - 59.

Die Frage der Elutionsfolge erscheint hingegen weitaus komplizierter bei Betrachtung der zweistufigen Trennungen. Bereits bei der Aufarbeitung der 2. Gruppe (Kap. VII/2, S. 96) traten geringe Mengen von Gd zusammen mit Y merkwürdigerweise jedoch in den Kopffractionen der jeweiligen Säulen der zweiten Trennstufe auf. Der Gd-Gehalt nahm mit zunehmender Fraktionszahl laufend ab. In den Endfraktionen befand sich wiederum reines Yttrium. Offenbar sind wir bisher an Hand unserer einstufigen Trennprozesse einem Trugschluß zum Opfer gefallen.

Indem man nun die Holleck'sche Elutionsfolge zu Grunde legt, müßte insbesondere bei zweistufigen Trennungen das Gd in den ersten Säulen (bzw. deren Kopffractionen) der zweiten Trennstufe auftreten. Zwar liegen, wie aus den Trennungen der 3. und 4. Gruppen hervorgeht, die Elutionsmaxima des Gd in den einzelnen Säulen stets eindeutig vor denen des Y, jedoch steigen die auf die Säulenpaare der zweiten Trennstufe gebrachten Mengen an Gd während der Trennung laufend an, um nach Erreichen eines Maximums (in der 6. Säule etwa dreimal soviel wie in der ersten!) rasch abzusinken. Y zeigt dabei etwa den umgekehrten Verlauf (vgl. Tab. 40).

Dieses Verhalten ist nur durch den überwiegend großen Y-Gehalt des Ausgangsgemisches zu erklären. Da die Breiten der Elutionsbänder proportional dem Gehalt der Komponenten in der Ausgangssubstanz sind, Gd und Y zudem fast gleichzeitig eluiert werden, wie aus den Versuchen hervorgeht, fallen die in den Kopffractionen durchbrechenden zunächst geringen Mengen von Gd gegenüber dem bereits voll entwickelten Y-Band kaum ins Gewicht. Mit dem Auftreten von reinem Y in den Kopffractionen bei einstufigen Trennprozessen wird somit eine andere Elutionsfolge, nämlich Y-Gd-Sm, vorgetäuscht. Die endgültige Festlegung der Reihenfolge soll im nächsten Abschnitt auf rechnerischem Wege erfolgen.

Auch bei Anwendung anderer Komplexone findet eine Verschiebung der Elutionsfolge des Yttriums statt. Bei Verwendung von ADTE zum Beispiel wurde das Y von vielen Autoren zwischen Dy und Tb eluiert. Dieser Befund konnte auch von uns bestätigt werden. Nach F. H. Spedding⁸³⁾ erscheint es bei Verwendung sehr verdünnter Lösungen jedoch nicht vor Tb. Im folgenden seien die verschiedenen Elutionsfolgen bei Anwendung mehrerer Komplexierungsmittel zusammengestellt:

Komplexon:	ADTE (F.H.Spedding)	-Dy-Y-Tb-Gd-
	NTE (L. Holleck, W. Noddack)	-Tb-Gd-Y-Eu-
	HCit 0,1% (J. Loriaers)	-Dy-Y-Tb-
	HCit 5% (J. Loriaers)	-Dy-Tb-Y-
	HCit 5%, 100° (J. Loriaers)	-Ho-Y-Dy-
	α -Oxyisobuttersäure (Choppin)	-Ho-Y-Dy- .

(HCit) = Zitronensäure.

5.) Berechnung der Elutionsfolge nach der "Plate-Theorie".

Eine Ionenaustauschkolonne läßt sich mit einer Fraktionierkolonne vergleichen, bei der die Anzahl der Böden entscheidend für den Erfolg einer fraktionierten Destillation ist. Diese Theorie wurde von Martin und Synge aufgestellt und von S. W. Mayer und E. R. Tompkins³⁸⁾ auf Ionenaustauschtrennungen angewendet.

Die vom Komplexbildner gelösten Ionen werden in der Kolonne einen ganz bestimmten freien Durchschnittsweg zurücklegen müssen, ehe ein erneuter Austausch mit dem Harz stattfindet. Diese "Böden" wurden von E. R. Tompkins³⁸⁾ mit dem Namen "plates" bezeichnet. Ihre Anzahl, welche gleichbedeutend mit der Zahl der Austauschfraktionen ist, schwankt unter vorgegebenen Bedingungen. Sie läßt sich vergrößern durch

- a.) Verkleinerung der Harzpartikelchen mit hoher Austauschkapazität,
- b.) niedrige Konzentration des Komplexbildners,

c.) möglichst hohe Temperatur und niedrige Fließgeschwindigkeit,

d.) Benutzung einer genügend langen Kolonne.

Der Abstand zweier plates ist selten kürzer als 1 mm. Mit Hilfe der Methode läßt sich der Trenneffekt annähernd vorausberechnen. Außerdem gestattet sie, die Elutionsfolge, den Komplexonbedarf, die Lage der Elutionsbänder sowie die nötige Kolonnenlänge einigermaßen quantitativ zu erfassen. Wegen der Vielfalt der auftretenden Faktoren jedoch läßt sich das Verhalten der Trennsäulen von vornherein nicht leicht überblicken. So werden z. B. die Austauschgeschwindigkeiten sowie Diffusionsvorgänge wie Film- und Korndiffusion durch die Plate-Theorie nicht berührt. Die Methode kommt somit über gewisse Ansätze nicht hinaus.

Mit Hilfe eines Gedankenexperimentes soll im folgenden die Lage der Elutionsspitzen von Gd und Y bei der Trennung eines aequimolaren Gemisches und damit ihre Elutionsfolge nach der Plate-Theorie errechnet werden.

a.) Zunächst wird der Verteilungskoeffizient des Yttriums, d. h. die Verteilung des Stoffes zwischen fester und flüssiger Phase bezogen auf 1 g Harz und 1 cm³ Komplexonlösung, im statischen Versuch ermittelt.

$$K_{V(Y)} = \frac{\text{Konzentration in der festen Phase}}{\text{Konzentration in der flüss. Phase}}$$

$$K_V = \frac{c_o - c_L}{c_L} \cdot \frac{v}{m}$$

c_o = Gesamtkonzentration des Stoffes;

c_L = Konzentration des Stoffes in der Lösungsphase;

v = Volumen der flüssigen Phase;

m = Menge des Harzes.

Arbeitsgang: Eine bestimmte Menge m von Lewatit S 100 im Na^+ -Stadium wurde mit überschüssiger YCl_3 -Lösung behandelt und bis zur Sättigung beladen. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert und nach gründlichem Waschen des Harzes der Gehalt der Lösung an Y bestimmt. Durch Differenzbildung zum ursprünglich Vorhandenen ergab sich die Menge des am Harz festgehaltenen Yttriums. Nach dem Trocknen des beladenen Harzes an der Luft wurde dasselbe mit 10 cm^3 einer 1%-igen NTE-Lösung vom p_{H} 6 versetzt und 24 Std. gerührt. Danach wurde die Konzentration des Yttriums im Komplexon bestimmt.

Harzeinwaage:	3,3923 g	Aus diesen Daten errechnet
Y am AT:	0,3569 g	sich der Verteilungskoeffi-
Y im Komplexon:	0,0383 g	zient für unsere Bedingun-
In Lösung also:	10,732 % d. Y.	gen:

$$K_{V(Y)} = \frac{1 - 0,10732}{0,10732} \cdot \frac{10}{3,3923}$$

$$K_{V(Y)} = 24,517$$

b.) Je mehr sich die Verteilungskoeffizienten zahlenmäßig unterscheiden, umso besser ist die relative Trennbarkeit der Komponenten. Ihr Verhältnis stellt den auf S. 71 bereits erwähnten Trennfaktor α dar. Dieser läßt sich leicht aus den gegebenen Affinitäts- und Stabilitätskonstanten der betreffenden Komponenten unter Gleichgewichtsbedingungen errechnen:

$\log K_{Y_2X_3}$	= 36.80	Hierzu muß bemerkt werden, daß
$\log K_{Gd_2X_3}$	= 36.89	die Werte für die Affinitätskon-
$\log K_{Af(Y-Na)}$	= 4.70	stanten für den Ionenaustauscher
$\log K_{Af(Gd-Na)}$	= 4.78	Dowex 50 gelten. Sie wurden von
		W. N o d d a c k und G. O e r -
		t e l ermittelt. Da das Affini-

tätsverhältnis der beiden Partner jedoch für verschiedene Ionenaustauscher dasselbe bleibt, kann man den Trennfaktor formal ohne weiteres auf Lewatit S 100 übertragen:

$$\alpha = \frac{K_{V(Y)}}{K_{V(Gd)}} = \frac{K_{Af(Y-Na)}}{K_{Af(Gd-Na)}} \cdot \frac{K_{Gd_2X_3}}{K_{Y_2X_3}}$$

$$\alpha_{(Y-Gd)} = 1,0233$$

c.) Aus dem Trennfaktor läßt sich der Verteilungskoeffizient des Gadoliniums bestimmen:

$$K_{V(Gd)} = \frac{K_{V(Y)}}{\alpha}; \quad \underline{K_{V(Gd)} = 23,959}$$

d.) Die Dichte des lufttrockenen Harzes wurde pyknometrisch zu

$$\underline{d = 1,4894 \text{ g/cm}^3} \quad \text{bestimmt.}$$

e.) Das "freie Volumen":

7,8419 g des lufttrockenen Harzes (m_H) wurden nach dem Quellen mit Wasser in eine Bürette eingeschlämmt. Nachdem sich das Harz gut abgesetzt hatte, nahm es ein Bettvolumen (V_B) von $12,98 \text{ cm}^3$ ein. Das Volumen der flüssigen Phase im Harzbett ergibt sich dann zu

$$\boxed{V_F = V_B - V_H = V_B - \frac{m_H}{d_H};} \quad \underline{V_F = 7,715 \text{ cm}^3.}$$

Dieses Volumen stellt das sogenannte "freie Volumen", V_F , der kleinen Kolonne (Bürette) dar.

f.) Mit Hilfe der unter e.) beschriebenen Kolonne soll nun - in Gedanken - ein äquimolares Gemisch von Gd und Y durch Elution mit obiger Komplexonlösung getrennt werden.

Nach der Plate-Theorie ist die Verteilung der Stoffe zwischen fester und flüssiger Phase in einer Kolonne

$$C(Y) = Y_{\text{fest}} / Y_{\text{flüss.}} \quad \text{bzw.} \quad C(\text{Gd}) = \text{Gd}_{\text{fest}} / \text{Gd}_{\text{flüss.}}$$

zahlenmäßig gleich dem Volumen (ausgedrückt in V_F 's) der Lösung, welches die Kolonne durchlaufen hat, wenn die Konzentration des Gelösten im Eluat ein Maximum erreicht. Falls die Werte für C bekannt sind, lassen sich die jeweiligen Elutionsspitzen der Komponenten ermitteln.

$$\text{Mit } K_V = \frac{c_o - c_L}{c_L} \cdot \frac{v}{m} = C \cdot \frac{v}{m} \quad \text{folgt} \quad \boxed{C = K_V \cdot \frac{m}{v}}$$

Hier bedeuten:

- K_V : Verteilungskoeffizient einer Komponente;
- m : Menge des Harzes in der Kolonne;
- v : Volumen der flüssigen Phase im Harzbett (freies Volum)

Nach Einsetzen der betreffenden Werte ergibt sich

$$C(\text{Gd}) = 23,959 \cdot \frac{7,8419}{7,7150} = \underline{\underline{24,353}} \text{ (V}_F\text{'s)}$$

$$C(Y) = 24,517 \cdot \frac{7,8419}{7,7150} = \underline{\underline{24,920}} \text{ (V}_F\text{'s)}.$$

Aus den erhaltenen C -Werten geht hervor, daß, nachdem 24,353 V_F 's, das sind 187,9 cm³ Elutionslösung die Kolonne durchlaufen haben, die Konzentration von Gd im Eluat ein Maximum erreicht hat. Demgegenüber liegt das Maximum der Y-Elution erst bei 24,920 V_F 's, das sind 192,3 cm³.

Aus diesen Werten ist die Elutionsfolge ersichtlich: das Maximum der Gd-Elution liegt vor der der Y-Elution. Beide Elutionsvolumina sind fast gleich groß, sie unterscheiden sich nur um etwa 4 cm³! Das bedeutet, daß Gd und Y etwa gleich stark und beinahe gleichzeitig eluiert werden. Der Überlappingsgrad ist deshalb sehr hoch, der Trenneffekt bei Trennungen mit NTE demzufolge äußerst gering.

6.) Vor- und Nachteile der Zwei-Stufen-Eluiermethode.

- a.) Universelle Anwendbarkeit auf sämtliche Mischungen auch im präparativen Maßstab.
- b.) Erfolgreiche Trennung auch bisher schwer trennbarer Gemische, besonders der schweren Yttererden.
- c.) Einfache Handhabung der Apparatur.
- d.) Rasches Arbeiten und deshalb erhebliche Zeitersparnis bei minimalem Arbeitsaufwand durch Umgehung zeitraubender Zwischenoperationen (Fällen, Glühen, RFA, Gemischbildung, neues Lösen und Beladen usw.).
- e.) Beträchtliche Einsparung von Oxalsäure und Lösungsmitteln beim Arbeiten im größeren Maßstab.

Demgegenüber ergeben sich gewisse materielle Nachteile:

- a.) Wegen der Beladung der 2. Trennstufe mit komplexierten Erdenlösungen geringer Mehrverbrauch an Komplexon.
- b.) Etwas höherer Verbrauch an CuSO_4 durch Beladen auch der Primärsäule der 2. Trennstufe mit Kupfer.

XI. Zusammenfassung.

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit sollten die Beziehungen zwischen den Versuchsbedingungen und dem Trenneffekt bei der Trennung der Yttererden am Ionenaustauscher Lewatit S 100 mit NTE als Komplexbildner untersucht werden. An Hand geeigneter Versuchsreihen waren einige optimale Trennbedingungen empirisch zu ermitteln.

- 1.) Es wurde gezeigt, daß bei Anwendung des Zwei-Säulenverfahrens die Beladung der Primärsäule bis zur Hälfte ihrer Sättigungskapazität einer vollkommenen Sättigung

vorzuziehen ist.

- 2.) Die Untersuchung der Konzentrationseinflüsse ergaben maximale Effekte im Gebiet von 0,03 - 0,04 m NTE-Lösungen.
- 3.) Die Einhaltung einer Fließgeschwindigkeit des Elutionsmittels von $2/3$ cm pro cm^2 Säulenquerschnitt und Minute brachte gegenüber anderen Geschwindigkeiten Vorteile.
- 4.) Durch Untersuchung der p_H -Abhängigkeit wurde der p_H 5,5 als für das Erdengebiet Dy-Tb-Gd-Y (Gd-Ecke, links) und der p_H 6,0 als für das Erdengebiet Gd-Y-Sm (Gd-Ecke, rechts) geeignet erkannt.
- 5.) Die Anwendung von ADTE auf die Trennung der Elemente der Gd-Ecke brachte im allgemeinen höhere Anreicherungen. Bei der Aufarbeitung Y-haltiger Erdenmischungen im Hinblick auf die Yttererden ist die Verwendung von NTE dagegen vorzuziehen.

Im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit wurde eine neu entwickelte "zweistufige" Apparatur auf die Trennung von Gado - linit angewendet.

- 1.) Bei der direkten Trennung von Gadolinit ergaben sich gegenüber dem Zwei-Säulen-Verfahren eindeutige Vorteile. Etwa $1/10$ des gesamten Ansatzes von 10 kg konnte jeweils bereits im ersten Durchlauf rein erhalten werden, davon beträchtliche Mengen der Yttererden Lu, Yb und Er.
- 2.) Durch Zusammenfassung geeigneter Fraktionen erhaltene Gemische wurden im großen Maßstab unter Anwendung der neuen Eluiermethode getrennt. Dabei konnte das in überwiegendem Maße vorhandene Yttrium praktisch vollständig von den interessierenden Yttererden abgetrennt werden.
- 3.) Die Trennung der Elemente der Gadolinium-Ecke erwies sich als sehr schwierig. Durch Kombination der Komplexbildner konnte dennoch reines Gadolinium auf zweistu-

figem Wege erhalten werden.

- 4.) Die Anwendung der zweistufigen Eluiermethode auf die Trennung und Reindarstellung ungeradzahliger Yttererden zeitigte sehr gute Resultate. So konnten, abgesehen von Ho, das nur auf etwa 97,5 % angereichert wurde, sämtliche Yttererden in reiner Form erhalten werden.
- 5.) Ein Trennschema für die Aufarbeitung von Gadolinit nach der zweistufigen Trennmethode wurde ausgearbeitet.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom März 1959 bis März 1961 im Staatlichen Forschungsinstitut für Geochemie in Bamberg durchgeführt.

Für die stetige Beratung sowie für die Bereitstellung aller zur Durchführung der vorliegenden Arbeit notwendigen Geräte und Chemikalien spreche ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. Noddack, meinen tiefsten Dank aus.

XII. Literaturverzeichnis.

- 1.) S. S u g d e n und S. R. T a i l l b y
J. Chem. Soc. (London) 1949, S. 136-137
- 2.) W. P r a n d t l
Z. anorg. allg. Chem. 258, S. 65-68
- 3.) W. P r a n d t l und L ö s s c h
Z. anorg. allg. Chem. 122, S. 159-166
- 4.) W. P r a n d t l und R a u c h e n b e r g e r
Z. anorg. allg. Chem. 122, S. 311-314
- 5.) W. P r a n d t l und R a u c h e n b e r g e r
Z. anorg. allg. Chem. 129, S. 176-180
- 6.) W. P r a n d t l und H u t t n e r
Z. anorg. allg. Chem. 136, S. 289-294
- 7.) F. T r o m b e
Bull. Soc. Chim. France, 'Moru (5) 10, S. 127-128
- 8.) L. M. D o n n i s und F. A. v. d. M e u l e n
J. Amer. Chem. Soc. 37, S. 1953 (1915)
- 9.) L. M. D o n n i s und A. B. R a y
J. Amer. Chem. Soc. 40, S. 174 (1917)
- 10.) L. F. Y n t e m a
J. Amer. Chem. Soc. 52, S. 2782 (1930)
- 11.) B. S. H o p k i n s
Trans. elektrochem. Soc. 66, S. 66 (1934)
- 12.) J. K. M a r s h
J. Chem. Soc. (London), 1934, S. 1972
- 13.) W. K a p f e n b e r g e r
Z. analyt. Chem. 105, S. 199 (1936)
- 14.) P. S. S e l w o o d
J. Amer. Chem. Soc. 57, S. 1145 (1935)
- 15.) R. W. B a l k und L. F. Y n t e m a
J. Amer. Chem. Soc. 52, S. 4264 (1930)
- 16.) D. W. P e a r c e, C. R. N a s e r und B. S. H o p k i n
Trans. elektrochem. Soc. 69, Preprint 11 (1936)
- 17.) A. B r u k l
Z. f. angew. Chem. 50, S. 25 (1937)
- 18.) J. K. M a r s h
J. Chem. Soc. (London), 1937, S. 1367

- 19.) A. B r u k l
Angew. Chem. 52, S. 151 (1939)
- 20.) J. K. M a r s h
J. Chem. Soc. (London), S. 531 (1943), S. 8 (1942)
S. 398 (1942) und S. 523 (1942)
- 21.) W. N o d d a c k und E. W i c h t
Z. Elektrochem. Ber. d. Bunsenges. f. phys. Chem. 56, 893
- 22.) I. N o d d a c k und E. W i c h t
Z. f. Chem. Technik 7, S. 3 (1955)
- 23.) W. N o d d a c k und H. P o l t m a n n
Diplomarbeit 1955
- 24.) W. F i s c h e r, W. D i e t z und O. J ü b e r m a n n
Naturwiss. 25, S. 348 (1937)
- 25.) W. F i s c h e r, C. B r a u n e, W. D i e t z, O. J ü -
b e r m a n n, G. K r a u s e, H. R. H i e m a n n und
G. S i e k e m e i e r
Angew. Chem. 66, S. 317 (1954)
- 26.) E. L a n g e und K. N a g e l
Z. f. Elektrochem. 42, 210 (1936)
- 27.) G. R u s s e l und D. W. P e a r c e
J. Amer. Chem. Soc. 65, S. 559 (1943)
- 28.) E. R. T o m p k i n s, J. X. K h y m und E. W. C o h n
J. Amer. Chem. Soc. 69, S. 2769 (1947)
- 29.) E. R. T o m p k i n s und D. R. H a r r i s
J. Amer. Chem. Soc. 69, S. 2792 (1947)
- 30.) S. W. M a y e r und E. R. T o m p k i n s
J. Amer. Chem. Soc. 69, S. 2866 (1947)
- 31.) F. H. S p e d d i n g, A. F. V o i g t, E. M. G l a d r o w
und N. R. S l i g h t
J. Amer. Chem. Soc. 69, S. 2777 (1947)
- 32.) F. H. S p e d d i n g, A. F. V o i g t, E. M. G l a d r o w,
J. E. P o w e l l, J. M. W r i g h t, T. A. B u t l e r
und P. P i g a r d
J. Amer. Chem. Soc. 69, S. 2787 (1947)
- 33.) F. H. S p e d d i n g, E. J. F u l m e r, E. M. G l a d -
r o w, J. E. P o w e l l, M. C o b u s h, P. E. P o r -
t e r und J. M. W r i g h t
J. Amer. Chem. Soc. 69, S. 2812 (1947)
- 34.) F. H. S p e d d i n g, E. J. F u l m e r, T. A. B u t l e r,
B. A y e r s, J. E. P o w e l, A. D. T r e v e b a u g h
und R. T o m p s o n
J. Amer. Chem. Soc. 70, S. 1671 (1948)

- 35.) F. H. S p e d d i n g, E. J. F u l m e r, T. A. B u t l e
und J. E. P o w e l l
J. Amer. Chem. Soc. 72, S. 2349 (1950)
- 36.) F. H. S p e d d i n g, E. J. F u l m e r, T. E. B u t l e
J. Amer. Chem. Soc. 72, S. 2354 (1950)
- 37.) F. H. S p e d d i n g
Disc. Faraday Soc. 1949, S. 215
- 38.) E. R. T o m p k i n s
Disc. Faraday Soc. 1949, S. 232
- 39.) E. R. T o m p k i n s
J. of Chem. Educ. 1949, S. 32
- 40.) E. R. T o m p k i n s
J. of Chem. Educ. 1949, S. 92
- 41.) F. H. S p e d d i n g, E. J. F u l m e r, J. E. P o w e l l
T. A. B u t l e r und I. S. Y a f f e
J. Amer. Chem. Soc. 73, S. 4840 (1951)
- 42.) E. H. K e t e l l e und G. E. B o y d
J. Amer. Chem. Soc. 73, S. 1862 (1951)
- 43.) F. H. S p e d d i n g
J. Amer. Chem. Soc. 74, S. 856 (1952)
- 44.) F. H. S p e d d i n g
J. Amer. Chem. Soc. 76, S. 2545 (1954)
- 45.) F. H. S p e d d i n g und J. E. P o w e l l
J. Amer. Chem. Soc. 76, S. 2550 (1954)
- 46.) F. T. F i t s c h und D. R. R u s s e l
Can. J. Research 1951, S. 363
- 47.) F. T. F i t s c h und D. R. R u s s e l
Analyt. Chem. 23, S. 1469 (1951)
- 48.) F. T r o m b e und J. L o r i e r s
Comptes rendus 236, S. 1567 (1953)
- 49.) F. T r o m b e und J. L o r i e r s
Comptes rendus 236, S. 1670 (1953)
- 50.) J. L o r i e r s und D. C a r m i n a t i
Comptes rendus 237, S. 1328 (1953)
- 51.) J. L o r i e r s und J. Q u e s n e y
Comptes rendus 239, S. 1643 (1954)
- 52.) J. L o r i e r s
Comptes rendus 240, S. 1537 (1955)

- 72.) C. F. B o y d und Mitarbeiter
J. Amer. Chem. Soc. 69, S. 2849, 2818, 28,36 (1947)
- 73.) W. N o d d a c k und G. O e r t e l
Z. f. Elektrochem. Ber. d. Buns. f. phys. Chem. 61, 1216
- 74.) G. S c h w a r z e n b a c h und W. B i e d e r m a n n
Helv. chim. acta 31, S. 331 (1948)
- 75.) D. E c k a r d t
Dissertation Freiburg (1954)
- 76.) F. H. S p e d d i n g, E. J. W h e e l w r i g h t und
G. S c h w a r z e n b a c h
J. Amer. Chem. Soc. 75, S. 4136 (1953)
- 77.) W. N o d d a c k und W. K o r n e l i
Diplomarbeit 1959, Erlangen
- 78.) J. K. M a r s h
J. Chem. Soc. (London), 1957, S. 978
- 79.) M. V e n k a t a r a m a n i a h
Analyst 77, S. 103 (1952)
- 80.) B. H. K e t e l l e und G. W. R o y d
J. Amer. chem. Soc. 69, S. 2800 (1947)
- 81.) W. F i s c h e r und Mitarbeiter
Z. anorg. allg. Chem. 282, S. 63 (1955)
- 82.) L. H o l l e c k und L. H a r t i n g e r
Angew. Chem. 68, S. 412 (1956)
- 83.) F. H. S p e d d i n g
J. Amer. Chem. Soc. 72, S. 5350 (1950)

XIII. Verzeichnis der Abkürzungen.

NTE	=	Nitrilotriessigsäure
ADTE	=	Äthylendiamintetraessigsäure
E, SE	=	Seltene Erde
AT	=	Austauscherharz
RFA	=	Röntgenfluoreszenz-Analyse
+)	=	spektr. reine Fraktionen.

L e b e n s l a u f

Ich, Jürgen Woitdt, wurde am 23. April 1932 als Sohn des Zimmerers Helmuth Woitdt und seiner Ehefrau Margarethe, geb. Stelzer, in Dresden geboren. Hier besuchte ich von 1938 bis 1942 die Volksschule. Am 1. Sept. 1942 trat ich in die Dreikönigschule zu Dresden ein und legte nach einem durch den Krieg bedingten Schulwechsel an der Oberschule für Jungen, Dresden-Nord im Sommer 1950 die Reifeprüfung ab. Ab 1. August 1950 war ich als Chemiefachwerkerlehrling in König's Malzfabrik in Dresden beschäftigt. Das Studium der Chemie begann ich am 1. Sept. 1951 an der Technischen Hochschule Dresden. Nach drei Studiensemestern veranlaßten mich politische Gründe zur Flucht aus der Sowjetischen Besatzungszone nach West-Berlin. Im Rahmen des Bundesnotaufnahmeverfahrens wurde ich als politischer Flüchtling anerkannt und am 2. Febr. 1953 aus dem Flüchtlingslager Sandbostel bei Bremen nach Bamberg entlassen. An der dortigen Hochschule setzte ich das Studium der Chemie fort und bestand am 10. Februar 1955 das Diplomchemiker-Vorexamen. Im Sommersemester 1955 immatrikulierte ich an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen. Nach Absolvierung der im Studiengang üblichen Praktika und Übungen legte ich hier am 29. Juli 1958 das Diplomexamen für Chemiker mit Erfolg ab. Bei Herrn Prof. Dr. W. Noddack im Staatlichen Forschungsinstitut für Geochemie in Bamberg begann ich mit der Ausführung der Diplom- und Doktorarbeit. Am 27. Dezember 1958 heiratete ich meine jetzige Frau Elsbeth, geb. Feiler, die mir eine Tochter, Elke, schenkte.

Ich versichere, daß ich die vorliegende Arbeit, Ratschläge von Herrn Prof. Dr. W. Noddack ausgenommen, selbständig und ohne fremde Hilfe ausgeführt habe.

GEDRUCKT BEI LUDWIG MÖLLER ERLANGEN